TRẦN THỊ ĐÀ
ĐẶNG TRẦN PHÁCH

BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI

# Cơ sở lí thuyết
# CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

EBOOKBKMT.COM
Tìm kiếm tài liệu miễn phí

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

TRẦN THỊ ĐÀ - ĐẶNG TRẦN PHÁCH

# CƠ SỞ LÍ THUYẾT

## CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

*(Tái bản lần thứ nhất)*

EBOOKBKMT.COM
Tìm kiếm tài liệu miễn phí

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

04 – 2006/CXB/159 – 1860/GD Mã số: 7K589T6 – DAI

# LỜI NÓI ĐẦU

*Hoá học ngày nay đang ở vào thời kì phát triển mạnh mẽ. Các vấn đề lí thuyết được hoàn thiện, mở rộng và đổi mới. Các thành tựu trong nghiên cứu và trong sản xuất ngày càng đa dạng, phong phú. Các phương pháp thực nghiệm ngày càng tinh vi và hữu hiệu đã làm cho kho tàng kiến thức hoá học ngày càng đồ sộ hơn. Trước bối cảnh đó, cả người học, người dạy và người nghiên cứu càng phải nắm vững cơ sở lí thuyết của những biến đổi hoá học, trước hết là của các phản ứng hoá học.*

*Cuốn sách này nhằm cung cấp những kiến thức về :*

- *Cơ sở của Nhiệt động lực học hoá học.*
- *Cơ sở của Động hoá học.*
- *Mối liên hệ giữa thành phần, cấu tạo và tính chất của chất tan, dung môi và dung dịch, đặc biệt là những hiểu biết mới về dung môi lỏng và sự sonvat hoá.*
- *Lí thuyết axit - bazơ và phản ứng axit - bazơ, đặc biệt là việc phân biệt lực axit - bazơ trong nước và trong dung môi khác với nước. Độ axit trong và ngoài phạm vi thang pH.*
- *Phản ứng oxi hoá - khử, cơ chế phản ứng, lực oxi hoá - khử, đặc biệt là những ứng dụng của phản ứng oxi hoá - khử trong công nghiệp hoá chất, trong lĩnh vực môi trường và trong cuộc sống thường ngày.*

*Các nội dung trên được viết ở hai mức độ khác nhau : mức độ cơ bản và mức độ nâng cao. Các mục có ghi dấu * là những kiến thức nâng cao, mở rộng và đi sâu vào cơ sở lí thuyết các phản ứng hoá học.*

*Bằng việc kết hợp hai yêu cầu cơ bản và nâng cao, chúng tôi hi vọng rằng cuốn sách này không những là giáo trình giảng dạy cho sinh viên các ngành có học môn Hoá học mà còn đối với cả sinh*

*viên các năm cuối và học viên cao học các trường Đại học và Cao đẳng thuộc chuyên ngành Hoá học. Đồng thời cuốn sách còn là tài liệu tham khảo cho giáo viên Trung học phổ thông, giảng viên hoá học các trường Đại học, Cao đẳng và các cán bộ nghiên cứu hoá học.*

*Sách gồm chín chương, được phân công biên soạn như sau :*

*PGS Đặng Trần Phách : từ chương I đến chương V.*

*PGS Trần Thị Đà : từ chương VI đến chương IX..*

*Cuốn sách chắc còn thiếu sót. Các tác giả chân thành cảm ơn những ý kiến đóng góp và phê bình của các đồng nghiệp và các bạn đọc.*

***Các tác giả***

# MỤC LỤC


Lời nói đầu 3
Mục lục 5

*Chương 1*

NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

**1.1. Một số khái niệm và định nghĩa cơ bản trong nhiệt động lực học** 9
1.1.1. Hệ nhiệt động 9
1.1.2 .Trạng thái của một hệ. Thông số trạng thái 10
1.1.3. Biến đổi của một hệ 10
1.1.4. Hàm trạng thái 10
1.1.5 Công và nhiệt 10
**1.2. Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động lực học**
1.2.1. Phát biểu nguyên lí I 14
1.2.2. Hàm trạng thái nội năng U 15
1.2.3. Hàm trạng thái entanpi H 18
1.2.4. Nhiệt dung 18
**1.3. Áp dụng nguyên lí thứ nhất của nhiệt động lực học vào Hoá học** 22
1.3.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học 22
1.3.2. Phương pháp tính hiệu ứng nhiệt 24
1.3.3. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ và áp suất 41
**Bài tập** 44

*Chương 2*

NGUYÊN LÍ THỨ HAI VÀ NGUYÊN LÍ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

**2.1. Nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học** 48
2.1.1. Động cơ nhiệt 48
2.1.2. Phát biểu nguyên lí II 49
2.1.3. Chu trình Carnot 50
2.1.4. Định lí Carnot 52
2.1.5. Entropi. Chiều hướng và giới hạn của biến đổi trong hệ cô lập 53
2.1.6. Tính biến thiên entropi 55
**2.2. Nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học tính entropi tuyệt đối của một chất** 58
2.2.1. Nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học 58
2.2.2. Cách tính entropi tuyệt đối của một chất 58
2.2.3. Tính biến thiên entropi trong một phản ứng hoá học 60
**2.3. Entropi và xác suất nhiệt động** 61
**2.4. Chiều của những biến đổi trong hệ không cô lập** 62
2.4.1. Các hàm trạng thái U, H, S, F, G 62
2.4.2. Điều kiện tự diễn biến của một hệ 64
2.4.3. Khả năng diễn biến của một phản ứng hoá học 65
**2.5. Hoá thế** 72
2.5.1. Các đại lượng mol phần 72
2.5.2. Hoá thế 73
2.5.3. Hoá thế của các khí 75
2.5.4. Hoá thế của các chất lỏng 76
**Bài tập** 79

*Chương 3*

CÂN BẰNG PHA

**3.1. Một số khái niệm** 84
**3.2. Điều kiện tổng quát về cân bằng trong hệ dị thể** 85
**3.3. Quy tắc pha** 86
**3.4. Cân bằng pha trong hệ một cấu tử** 87
3.4.1. Những hệ thức về cân bằng trong những sự chuyển pha loại một 88
3.4.2. Giản đồ pha của nước 91
**Bài tập** 93

*Chương 4*

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

**4.1. Điều kiện tổng quát của cân bằng hoá học** 95
**4.2. Khảo sát định lượng về cân bằng hoá học** 96
4.2.1. Hằng số cân bằng 96
4.2.2. Cân bằng hoá học đồng thể 97
4.2.3. Cân bằng hóa học dị thể 103

**4.3. Quan hệ giữa biến thiên entanpi tự do và hằng số cân bằng** 104
**4.4. Sự chuyển dịch cân bằng** 107
4.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ. Định luật Van t Hopp 108
4.4.2. Ảnh hưởng của áp suất. Định luật Le chalelier 112
**Bài tập** 116

*Chương 5*

CƠ SỞ CỦA ĐỘNG HOÁ HỌC

**5.1. Một số khái niệm và định nghĩa cơ bản** 120
5.1.1. Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể 120
5.1.2. Tốc độ phản ứng 120
**5.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng** 123
5.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ. Khái niệm về bậc phản ứng và phân tử số 123
5.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ – Năng lượng hoạt động hoá 126
**5.3. Sự tích phân các phương trình động học của các phản ứng đơn giản** 131
5.3.1. Phản ứng bậc không 132
5.3.2. Phản ứng bậc nhất 133
5.3.3. Phản ứng bậc hai 135
5.3.4. Phản ứng bậc n 139
**5.4. Phương pháp xác định bậc phản ứng** 139
5.4.1. Phương pháp dựa vào việc đo chu kì bán huỷ 139
5.4.2. Phương pháp vi phân 141
5.4.3. Phương pháp tích phân 141
5.4.4. Phương pháp cô lập của Ostwald 143
5.4.5. Phương pháp dùng tốc độ đầu $V_o$ 144
**5.5. Các phản ứng phức tạp** 145
5.5.1. Các phản ứng thuận nghịch 145
5.5.2. Các phản ứng nối tiếp 147
5.5.3. Các phản ứng song song 150
**5.6. Cơ chế phản ứng** 152
5.6.1. Khái niệm về cơ chế phản ứng 152
5.6.2. Định luật về tốc độ và cơ chế phản ứng 153
5.6.3. Các chất trung gian có khả năng phản ứng. Nguyên lí Bodenstein 156
5.6.4. Phản ứng dây chuyền 158
**5.7. Phản ứng quang hoá học** 163
**5.8. Xúc tác** 167
5.8.1. Các định nghĩa 167
5,8.2. Xúc tác đồng thể 168
5.8.3. Xúc tác dị thể 173
5.8.4. Xúc tác enzim hay xúc tác men 176
**5.9. Thuyết va chạm hoạt động** 182
**5.10. Thuyết phức chất hoạt động** 184
**Bài tập** 189

*Chương 6*

DUNG DỊCH

**6.1. Khái niệm chung về dung dịch** 198
6.1.1. Một số định nghĩa 198
6.1.2. Nồng độ dung dịch 203
**6.2. Dung môi lỏng** 206
6.2.1. Cấu trúc chất lỏng 206
6.2.2. Phân loại dung môi 208
**6.3.* Sự sonvat hoá** 213
6.3.1. Khái niệm sonvat hoá 215
6.3.2. Lực giữa các phân tử trong dung dịch và sự sonvat hoá 216
**6.4. Dung dịch lỏng** 222
6.4.1. Ảnh hưởng của các yếu tố entanpi và entropi đến quá trình hoà tan 222
6.4.2. Dung dịch khí - lỏng 224
6.4.3. Dung dịch lỏng - lỏng 227
6.4.4. Dung dịch rắn - lỏng 229
6.4.5. Định luật phân bố. Sự chiết 231
**6.5. Dung dịch chứa chất tan không điện li, không bay hơi** 232
6.5.1. Sự giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch 232
6.5.2. Độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch 234
6.5.3. Áp suất thẩm thấu 236
6.5.4. Xác định phân tử khối của chất tan 238
**6.6. Dung dịch chất điện li** 239
6.6.1. Các " tính chất nồng độ " của dung dịch chất điện li 239
6.6.2. Sự phân li của các chất trong

dung dịch nước 241
6.6.3. Độ điện li. Hằng số điện li 243
6.6.4. Dung dịch chất điện li mạnh 247
**6.7. Dung dịch chất điện li ít tan** 248
6.7.1.Tích số tan 248
6.7.2. Tích số tan và sự kết tủa 254
6.7.3. Tích số tan và sự hoà tan các kết tủa hợp chất ion 256
**6.8. Cân bằng của các ion phức** 258
6.8.1. Sự hình thành các ion phức 259
6.8.2. Sự tạo phức và độ tan của hợp chất ion ít tan 263
6.8.3. Sự tạo phức và sự hoà tan các hidroxit lưỡng tính 265
**Bài tập** 266

*Chương 7*

PHẢN ỨNG AXIT - BAZƠ

**7.1. Tính chất độc đáo của proton** 268
**7.2. Thuyết axit - bazơ Areniuyt** 269
**7.3. Thuyết axit – bazơ của Bronstet và Lauri** 270
**7.4. Lực axit – bazơ Bronstet** 275
7.4.1. Tích số ion của nước 275
7.4.2. Khái niệm về pH và pK 276
7.4.3. Xác định pH, chất chỉ thị 278
7.4.4. Lực axit 280
7.4.5. Lực bazơ 286
7.4.6. Mối quan hệ giữa lực của axit và lực của bazơ liên hợp với nó 289
7.4.7. Những yếu tố ảnh hưởng đến lực axit và bazơ Bronstet 290
**7.5.* Tích số ion của dung môi proton** 295
**7.6. Phân biệt lực axit – bazơ Bronstet trong các dung môi** 296
7.6.1. Trong dung môi nước 296
7.6.2. Trong dung môi khác nước 300
7.6.3. Hàm axit, pH hiệu dụng và $pK_a$ quy đổi. Siêu axit 304
**7.7. Lực axit- bazơ trong pha khí** 312
**7.8. Dung dịch đệm** 317
7.8.1. Tính pH của dung dịch đệm 317
7.8.2. Tác dụng của dung dịch đệm 319
**7.9. Sự dung môi phân của muối** 321
7.9.1. Sự thuỷ phân của muối 321
7.9.2. Hằng số thuỷ phân và độ thuỷ phân 325
7.9.3*. Sự dung môi phân của các muối 332
**7.10. Phản ứng trung hoà. Chuẩn độ axit – bazơ** 332
7.10.1. Phản ứng trung hoà 332
7.10.2. Chuẩn độ axit – bazơ 337
**7.11.* Thuyết các hệ dung môi** 345
**7.12. Thuyết axit – bazơ Liuyt** 349
7.12.1. Axit, bazơ và phản ứng axit – bazơ theo Liuyt 349
7.12.2.* Một số loại axit Liuyt thường gặp 352
7.13.* Phản ứng axit và bazơ dị thể 359
**Bài tập** 365

*Chương 8*

PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

**8.1. Phản ứng oxi hoá - khử** 367
8.1.1. Số oxi hoá và phản ứng oxi hoá - khử 367
8.1.2. Phản ứng oxi hoá - khử theo cơ chế chuyển electron 371
8.1.3. Phản ứng oxi hoá - khử theo cơ chế chuyển nguyên tử 372
8.1.4. Cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá - khử 377
**8.2. Thế điện cực** 381
8.2.1. Điện cực và thế điện cực 381
8.2.2. Pin Ganvani 384
8.2.3. Năng lượng Gip và sức điện động của pin 387
8.2.4. Phương pháp xác định thế điện cực. Thế điện cực chuẩn 389
**8.3. Ứng dụng thế điện cực chuẩn** 394
8.3.1. Lực tương đối của các chất oxi hoá và chất khử 394
8.3.2. Dựa vào thế điện cực chuẩn để viết phản ứng oxi hoá - khử tự diễn biến 396
8.3.3. Tính sức điện động của pin Ganvani và biến thiên năng lượng Gip ở điều kiện chuẩn 399
8.3.4. Dự đoán chiều diễn biến của phản ứng oxi hoá - khử 401

**8.4. Dãy điện thế của các kim loại** 402
8.4.1. Các yếu tố ảnh hưởng tới thế điện cực của các kim loại 402
8.4.2. Dãy hoạt động hoá học và dãy điện thế của các kim loại 405
8.4.3. Sử dụng dãy điện thế 407
8.4.4. Hoạt động hoá học của phi kim 411
**8.5. Ảnh hưởng của nồng độ đến thế điện cực và sức điện động của pin** 412
8.5.1. Phương trình Necstơ 412
8.5.2. Hiệu ứng của sự thay đổi nồng độ 413
8.5.3. Hiệu ứng của sự tạo thành hợp chất ít tan 415
8.5.4. Hiệu ứng của sự tạo phức 416
8.5.5. Hiệu ứng của môi trường 420
**8.6. Sức điện động và chiều của phản ứng oxi hoá - khử** 421
8.6.1. Sức điện động chuẩn của pin và hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá - khử 421
8.6.2. Sức điện động của pin và chiều của phản ứng oxi hoá - khử 423
8.6.3.* Yếu tố động học 426
**8.7.* Sự bền oxi hoá - khử trong nước** 428
8.7.1. Xây dựng miền bền nhiệt động của nước 428
8.7.2. Sử dụng miền bền của nước 431
8.7.3. Ảnh hưởng của quá thế 432
**8.8.* Các giản đồ dữ kiện thế** 432
8.8.1. Giản đồ Latimer 433
8.8.2. Ứng dụng của giản đồ Latimer 435
8.8.4. Sử dụng giản đồ Frost 442
8.8.5. Giản đồ Frost có điều kiện 445
**8.9.* Khuynh hướng bền của các** trạng thái oxi hoá của kim loại 446
8.9.1. Các kim loại họ d 446
8.9.2. Các kim loại nhóm IB, IIB và các kim loại họ p 447
8.9.3. Các kim loại họ lantan 448
8.9.4. Các kim loại họ actini 449
**Bài tập** 451

*Chương 9*

MỘT SỐ VẤN ĐỀ ỨNG DỤNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

**9.1. Pin trong cuộc sống** 453
9.1.1. Pin sơ cấp (pin không nạp điện lại) 453
9.1.2. Pin cấp hai (pin tái nạp, còn gọi là ăcquy) 455
9.1.3. Pin nhiên liệu 458
9.1.4.* Những phác thảo mới 459
9.1.5. Pin nồng độ 461
**9.2. Điện phân** 462
9.2.1. Cấu tạo và hoạt động của bình điện phân 464
9.2.2. Thế phóng điện. Quá thế 467
9.2.3. Tiên đoán sản phẩm điện phân 470
9.2.4. Các định luật về sự điện phân 476
9.2.5. Ứng dụng của sự điện phân 477
**9.3.* Tách các đơn chất từ hợp chất** 478
9.3.1. Nhiệt động học của quá trình khử oxit kim loại 478
9.3.2. Khử quặng oxit bằng chất khử 483
9.3.3. Sự khử quặng oxit bằng phương pháp điện phân 487
9.3.4. Tách các nguyên tố bằng phương pháp oxi hoá 489
**9.4. Sự ăn mòn kim loại và hợp kim** 492
9.4.1. Khái niệm về sự ăn mòn kim loại 492
9.4.2.* Giản đồ Pourbaix 493
9.4.3.* Nước thiên nhiên 496
9.4.4.* Sự ăn mòn sắt 498
9.4.5. Chống ăn mòn sắt 499
**Bài tập** 501
Tài liệu tham khảo 503

# Chương 1

# NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Nhiệt động lực học là khoa học được hình thành vào giữa thế kỉ 19. Ngày nay, nhiệt động lực học bao gồm : nhiệt động lực học vật lí, nhiệt động lực học kĩ thuật và nhiệt động lực học hoá học.

Nhiệt động lực học hoá học là khoa học ứng dụng những nguyên lí của nhiệt động lực học vật lí vào việc nghiên cứu các hiện tượng hoá học. Đây là nội dung của các chương I, II, III và IV.

## 1. 1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA CƠ BẢN TRONG NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

### 1.1.1.HỆ NHIỆT ĐỘNG

*Hệ nhiệt động,* được gọi tắt là hệ, là phần của Vũ trụ gồm một số rất lớn tiểu phân cấu tạo (nguyên tử, phân tử hay ion) đang được nghiên cứu và được phân cách với phần còn lại của Vũ trụ - *môi trường ngoài* - bằng một ranh giới thực hay ảo.

*Hệ mở* là hệ có thể trao đổi với môi trường ngoài cả chất lẫn năng lượng.

Thí dụ : Khi đun sôi một siêu nước thì nhiệt được truyền từ bên ngoài vào hệ, còn hệ thì mất chất ra bên ngoài dưới dạng hơi nước.

*Hệ kín* là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường ngoài.

Thí dụ : Khi cho xút tác dụng với axit sunfuric trong một bình kín :

$$2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

hệ không mất chất, nhưng hệ đã cung cấp năng lượng cho môi trường ngoài vì phản ứng toả nhiệt.

*Hệ cô lập* là hệ không trao đổi cả chất lẫn năng lượng với môi trường ngoài.

Thí dụ : Một bình Dewar[1] chứa các chất phản ứng được đậy kín và bao phủ bằng một lớp cách nhiệt thật dày để cho chất và năng lượng không được trao đổi với môi trường ngoài.

Nếu trong hệ không có mặt phân cách giữa phần này và phần khác, mà qua đó tính chất vĩ mô của hệ thay đổi đột biến thì hệ được gọi là *đồng thể.* Trong trường hợp ngược lại, hệ là *dị thể.*

Thí dụ : Một cốc nước là một hệ đồng thể, một cốc nước có chứa thêm vài mẩu nước đá là một hệ dị thể.

---

[1] Một loại bình cách nhiệt.

Toàn bộ phần đồng thể của một hệ, mà ở đó thành phần hoá học và tính chất vật lí tại mọi điểm đều đồng nhất được gọi là một *pha*.

Hệ dị thể trong thí dụ ở trên là hệ hai pha.

### 1.1.2. TRẠNG THÁI CỦA MỘT HỆ. THÔNG SỐ TRẠNG THÁI

Trạng thái của một hệ nhiệt động được xác định bởi một tập hợp các trị số của các đại lượng vĩ mô có thể đo được như thể tích, nhiệt độ, áp suất, khối lượng ... Các đại lượng này được gọi là các *thông số trạng thái* hay *các thông số nhiệt động*.

Người ta chia các thông số trạng thái làm hai loại :

Các *thông số cường độ* như : nhiệt độ, áp suất, nồng độ, chiết suất, tỉ khối, độ nhớt ... Chúng không phụ thuộc vào lượng chất của hệ.

Các *thông số khuếch độ* (variable extensive) như thể tích, khối lượng ...Chúng tỉ lệ với lượng chất của hệ.

Trạng thái của hệ mà ở đó các thông số cường độ tại mọi chỗ của hệ đồng đều và có giá trị xác định được gọi là *trạng thái cân bằng*.

### 1.1.3. BIẾN ĐỔI CỦA MỘT HỆ

Một hệ nhiệt động biến đổi khi trạng thái của hệ thay đổi. Điều này tương ứng với sự biến thiên của một hay nhiều thông số trạng thái. Biến đổi được xác định nếu trạng thái đầu và trạng thái cuối được biết rõ. Đường biến đổi chỉ được xác định khi trạng thái đầu, trạng thái cuối và tất cả các trạng thái trung gian mà hệ đã trải qua đều được biết.

Một biến đổi được gọi là *hở* khi trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ khác nhau.

Một biến đổi được gọi là *kín* khi trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ giống nhau. Biến đổi kín còn được gọi là *chu trình*.

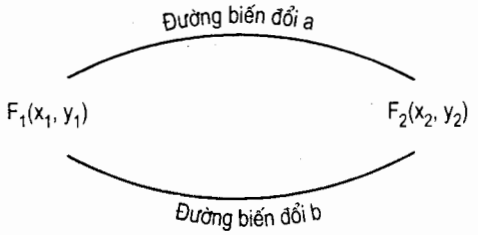
Một biến đổi được gọi là *thuận nghịch* nếu những trạng thái trung gian mà hệ trải qua được xem như trạng thái cân bằng. Có thể xác định đơn giản tính thuận nghịch của một biến đổi bằng cách xét xem biến đổi ngược lại có thể xảy ra được hay không, khi chỉ thay đổi chút ít trị số của một hay nhiều thông số trạng thái.

Biến đổi được gọi là *đoạn nhiệt* nếu nó diễn ra trong điều kiện hệ không trao đổi nhiệt với môi trường ngoài.

Khi biến đổi được thực hiện trong điều kiện áp suất không đổi, nó được gọi là *biến đổi đẳng áp*, còn trong diều kiện thể tích không đổi – *biến đổi đẳng tích*.

### 1.1.4. HÀM TRẠNG THÁI

#### 1.1.4.1. Định nghĩa




Một hàm F của các thông số trạng thái x, y sẽ là một hàm trạng thái nếu giá trị của nó, đối với một trạng thái của hệ, chỉ phụ thuộc vào các

thông số trạng thái và hoàn toàn không phụ thuộc vào các biến đổi mà hệ đã trải qua trước đó.

$F_2$ có cùng trị số đối với các quá trình a hay b.

### 1.1.4.2. Những tính chất toán học của một hàm trạng thái

Trong một biến đổi vô cùng nhỏ, độ biến thiên dF của một hàm trạng thái F(x,y) của các thông số độc lập x và y là một vi phân toàn phần :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \qquad (1.1)$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$ là đạo hàm riêng phần của F đối với x (y không đổi).

Những tính chất đặc trưng của một vi phân toàn phần dF là :

$$\int_{\text{Trạng thái 1}(x_1,y_1)}^{\text{Trạng thái 2}(x_2,y_2)} dF(x,y) = F\,[\text{Trạng thái 2 } (x_2, y_2)] - F[\text{trạng thái 1 } (x_1,y_1)] \qquad (1.2)$$

Trị số của tích phân chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối.

Khi hệ thực hiện một chu trình, thì :

$$\int_{\text{Trạng thái 1}}^{\text{Trạng thái 1}} dF(x,y) = F\,[\text{Trạng thái 1}] - F[\text{trạng thái 1}] = 0 \qquad (1.3)$$

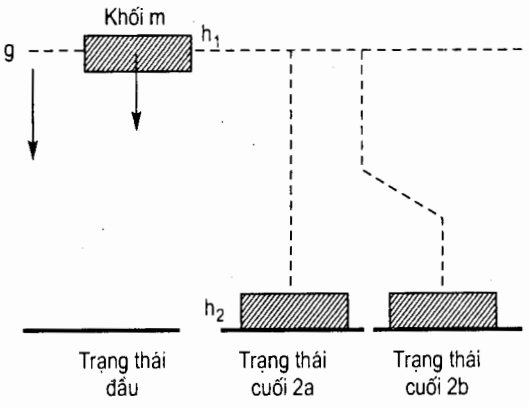
Tính chất cuối cùng :

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) = \frac{d}{dx}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)$$

### 1.1.4.3. Một số thí dụ về hàm trạng thái

*1) Thế năng là một hàm trạng thái*

Xét hệ gồm một vật có khối lượng m. Trạng thái 1 được xác định bởi trị số $h_1$ của thông số trạng thái h (hình 1.1). Thế năng của hệ $E_1 = mgh_1 + k$, k là một hằng số, g là gia tốc trọng lực. Ở độ cao $h_2$, thế năng của hệ là $mgh_2 + k$. Hiển nhiên hiệu các thế năng $E_2 - E_1 = mg(h_2 - h_1)$ không phụ thuộc vào cách chuyển hệ (2a và 2b) từ độ cao $h_1$ xuống độ cao $h_2$.




**Hình 1.1**

*2) Tích PV của một khối khí lí tưởng là một hàm trạng thái.* Ở trạng thái đầu khối khí được đặc trưng bởi các trị số $P_1$, $V_1$. Sau một loạt biến đổi, khối khí ở vào trạng thái cân bằng cuối cùng được đặc trưng bởi các trị số $P_2$ và $V_2$. Dù cho đường biến đổi có như thế nào thì hiệu $P_2V_2 - P_1V_1$ vẫn chỉ là một.

### 1.1.5. CÔNG VÀ NHIỆT

**1.1.5.1.** Công là một trong các dạng truyền năng lượng từ hệ làm công đến hệ nhận công. Năng lượng của hệ làm công thì giảm, còn năng lượng của hệ nhận công thì tăng. Hai thí dụ sau đây minh hoạ cho điều này.

*1.* Khi nâng một vật có khối lượng m lên một độ cao h so với mặt đất ta đã tác dụng vào vật một công W :

$$W = mgh$$

g- gia tốc trọng lực

Kết quả là năng lượng (thế năng) của hệ tăng một lượng là :

$$\Delta E = mgh$$

*2.* Nếu ta làm cho một vật tự do có khối lượng m chuyển động theo phương x với một gia tốc cố định a, trong suốt quãng đường $x_2 - x_1$ thì công tác dụng lên vật là :

$$W = ma(x_2 - x_1)$$

Vì $x_2 - x_1 = \frac{v_2 + v_1}{2} t$ và $v_2 - v_1 = at$

trong đó, $v_1$, $v_2$ là tốc độ của vật ở các điểm $x_1$, $x_2$ nên :

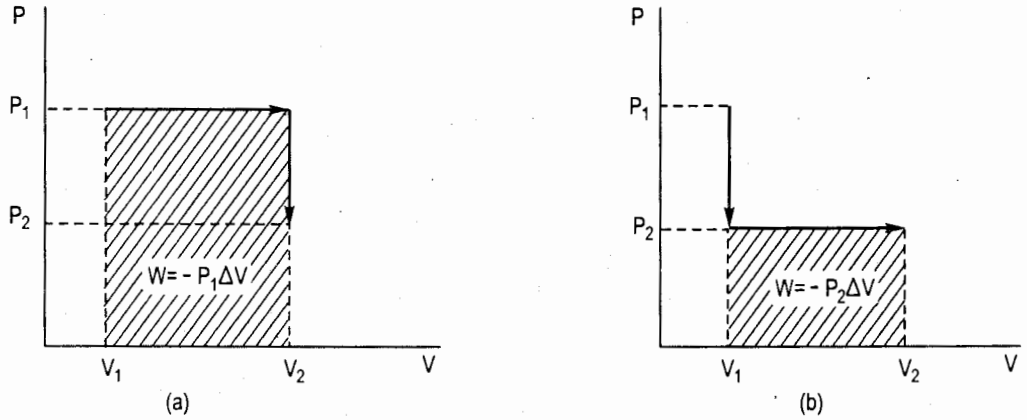
$$W = ma(x_2 - x_1) = m.\frac{v_2 - v_1}{t}.\frac{v_2 + v_1}{2} t = \frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} = E_{đn2} - E_{đn1}$$

Như vậy, khi tác dụng công W vào hệ ta đã làm tăng năng lượng (động năng) của nó.

Kết luận : *Công là một đại lượng đặc trưng cho mức độ trao đổi năng lượng thông qua chuyển động có hướng của hệ.*

Trong hệ đơn vị SI, công được tính bằng Jun (J). Theo quy ước hiện hành, công được tính là dương nếu nó do môi trường xung quanh tác dụng vào hệ, trong trường hợp ngược lại công có dấu âm.

Trị số của công phụ thuộc vào tính chất của quá trình biến đổi. Chúng ta so sánh công được thực hiện trong quá trình chuyển trạng thái của một hệ khí theo hai con đường a,b khác nhau (hình 1.2).




**Hình 1.2.** Công được thực hiện phụ thuộc vào đường biến đổi

Ở trường hợp (a), trước hết ta đốt nóng hệ ở áp suất $P_1$ để làm cho thể tích tăng từ $V_1$ đến $V_2$, sau đó là giảm áp suất từ $P_1$ đến $P_2$ bằng cách làm lạnh hệ nhưng giữ nguyên thể tích. Ở trường hợp (b) công việc được tiến hành theo chiều ngược lại. Công được thực hiện trong mỗi trường hợp bằng diện tích dưới đường biểu diễn sự chuyển hệ từ trạng thái đầu sang trạng thái cuối. Giá trị của chúng khác nhau rất nhiều.

Như vậy, công không phải là hàm trạng thái mà là hàm số của quá trình hay *hàm quá trình*.

*Bài tập 1.1*

1. Khi cho axit sunfuric loãng tác dụng với natri cacbonat rắn thì công được thực hiện là dương hay âm.

2. Nếu lượng natri cacbonat là 0,1 mol, lượng axit được dùng dư, điều kiện thí nghiệm là 1 bar và 273 K thì công đó bằng bao nhiêu ?

*Lời giải*

1. Khi $H_2SO_4$ loãng tác dụng với $Na_2CO_3$ rắn thì khí $CO_2$ được phóng thích vào môi trường ngoài. Hệ đã làm công và công được coi là âm.

2. $Na_2CO_3 + H_2SO_{4(dư)} \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$

Lượng $CO_2$ được giải phóng là 0,1 mol ở điều kiện 1 bar và 273 K.

Vậy công được thực hiện là :

$W = -0,1RT = -0,1.8,314.273 = -227$ J

### 1.1.5.2. Nhiệt

Giống như công, nhiệt cũng không phải là một dạng năng lượng. Nếu cung cấp cho hệ một nhiệt lượng (bằng cách làm nóng hệ) nhưng giữ cho thể tích của hệ không đổi thì nhiệt độ của hệ sẽ tăng lên. Chuyển động hỗn loạn của các phân tử sẽ mạnh lên. Khi đó, theo thuyết động học phân tử năng lượng (ở đây là nội năng) của hệ tăng. Nhiệt mà hệ nhận được càng lớn thì năng lượng của hệ tăng càng nhiều.

Vậy, giống như công, nhiệt cũng là một đại lượng đặc trưng cho mức độ trao đổi năng lượng. Sự khác nhau là ở chỗ trong trường hợp này sự trao đổi năng lượng được thực hiện thông qua chuyển động hỗn loạn của các phân tử.

Nhiệt cũng không phải là hàm trạng thái, J.P.Joule[1] là người đầu tiên đã chứng minh được rằng : Bằng cách dùng nhiệt hoặc công có thể dẫn đến cùng một sự thay đổi trạng thái. Điều này có nghĩa là lượng nhiệt được dùng làm thay đổi trạng thái của một hệ phụ thuộc vào tính chất của biến đổi. Nếu biến đổi xảy ra theo con đường mà ở đó chỉ có công được dùng thì nhiệt được dùng bằng không, còn nếu biến đổi xảy ra theo con đường mà ở đó chỉ có nhiệt được dùng, thì dĩ nhiên nhiệt được dùng khác không.

Như vậy, giống như công, nhiệt được dùng phụ thuộc vào con đường biến đổi giữa các trạng thái. Nhiệt không phải là hàm trạng thái, nó là hàm quá trình.

Trong hệ đơn vị SI, nhiệt được đo bằng Jun. Vì lí do lịch sử người ta vẫn còn dùng đơn vị calo. Một calo bằng 4,184 Jun.

Theo quy ước, nhiệt có giá trị dương khi hệ thu nhiệt và có giá trị âm khi hệ toả nhiệt.

## 1.2. NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Nguyên lí thứ nhất của Nhiệt động lực học (gọi tắt là nguyên lí I) hay còn được gọi là nguyên lí bảo toàn năng lượng khẳng định tính bất diệt của năng lượng. Nguyên lí được rút ra từ việc tổng kết kinh nghiệm của loài người và không chứng minh được bằng con đường lí thuyết. Tuy nhiên, nó được thừa nhận không phải chỉ vì bản thân nó không mâu thuẫn với thực nghiệm, mà còn vì mọi hệ quả được rút ra từ đó đều phù hợp với thực nghiệm.

### 1.2.1. PHÁT BIỂU NGUYÊN LÍ I

Nguyên lí I được phát biểu dưới nhiều dạng khác nhau. Các dạng này đều tương đương và ta có thể từ dạng này suy ra những dạng khác một cách hoàn toàn chặt chẽ. Sau đây là một dạng của nguyên lí.

---

[1] Nhà Vật lí học Anh.

*Khi một hệ kín thực hiện một chu trình, tổng đại số của các công W và nhiệt Q mà hệ trao đổi với môi trường ngoài bằng không.*

$$\sum_i (Q_i + W_i) = 0 \qquad (1.5)$$

Hiển nhiên là tổng nói ở trên không thể khác không. Vì nếu tổng này khác không thì cũng có nghĩa là ta có thể thu được năng lượng từ hư vô hoặc biến năng lượng thành hư vô, và điều này hoàn toàn mâu thuẫn với thực tế.

Phương trình (1.5) cho thấy rằng, khi hệ thực hiện một chu trình, nếu nhận công nó sẽ nhường nhiệt, còn nếu nhận nhiệt nó sẽ sinh công. Nếu gọi một động cơ hoạt động tuần hoàn sinh công mà không cần nhận nhiệt là động cơ vĩnh cửu loại I thì có thể khẳng định *"không thể có động cơ vĩnh cửu loại I"*. Đây cũng là một cách phát biểu của nguyên lí I.

### 1.2.2. HÀM TRẠNG THÁI NỘI NĂNG U

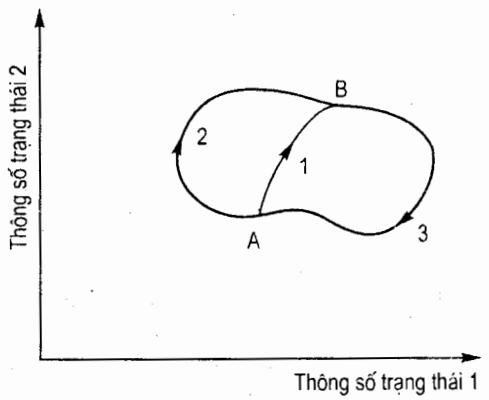
Dựa trên nguyên lí I, chúng ta chứng minh rằng có tồn tại một *hàm nội năng*.

Giả sử một hệ kín thực hiện một biến đổi AB theo hai con đường 1, 2 rồi sau đó lại quay về trạng thái ban đầu theo đường 3 (hình 1.3). Năng lượng mà hệ trao đổi với môi trường ngoài trong mỗi trường hợp là :

$W_1 + Q_1$

$W_2 + Q_2$

$W_3 + Q_3$




**Hình 1.3**

Áp dụng lần lượt nguyên lí I vào các chu trình 1-3 và 2-3 ta được :

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

Suy ra :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \ldots = \text{const}^{1} = (W + Q)_A^B$$

---

[1] Const- chữ viết tắt của chữ constant (Anh) hay chữ constante (Pháp) có nghĩa là hằng số.

Như vậy, giá trị của tổng W + Q đối với một biến đổi bất kì của hệ kín không phụ thuộc vào đường biến đổi mà chỉ phụ thuộc vào điểm đi và điểm đến. Nó biểu thị độ biến thiên của một hàm của các thông số trạng thái của hệ. Hàm trạng thái này được gọi là *nội năng U* của hệ .

$$U_B - U_A = (W + Q)_A^B$$

hay $$\Delta U = W + Q \qquad (1.6)$$

Nội năng U của một hệ bao gồm : động năng của chuyển động tịnh tiến và quay của các phân tử, năng lượng dao động nội phân tử của các nguyên tử và các nhóm nguyên tử, năng lượng của các electron, năng lượng hạt nhân nguyên tử ... Tóm lại, đó là tất cả các dạng năng lượng, trừ thế năng do vị trí của hệ trong không gian quy định và động năng của chuyển động toàn hệ.

Không thể xác định được trị số tuyệt đối của nội năng một hệ khi nó ở vào một trạng thái nào đó, mà chỉ xác định được độ biến thiên của nó khi hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác.

Các hệ thức (1.5) và (1.6) là các biểu thức toán học của nguyên lí I.

Trong ba đại lượng ở hệ thức (1.6) chỉ có biến thiên nội năng $\Delta U$ là được xác định bởi trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ và không phụ thuộc vào đường biến đổi. Hai đại lượng còn lại –nhiệt và công- không có tính chất ấy. Mỗi đại lượng phụ thuộc riêng rẽ vào cách thực hiện biến đổi, mặc dù tổng của chúng thì không.

Nếu sự biến đổi của hệ là vô cùng nhỏ thì biểu thức toán học của nguyên lí I có dạng :

$$dU = \delta W + \delta Q \qquad (1.7)$$

Ở đây, dU là vi phân toàn phần của nội năng của hệ, $\delta W$ và $\delta Q$ là những lượng nhiệt và công vô cùng nhỏ.

Hệ thức (1.7) là biểu thức vi phân của nguyên lí I. Trong hệ thức này, $\delta W$ là công chống lại các lực bên ngoài, bao gồm công chống áp suất ngoài hay công giãn nở $-P_{ng}dV$ và công chống các lực điện, lực từ ... gọi chung là công có ích $\delta W'$.

$$\delta W = -P_{ng}dV + \delta W'$$

Trong Nhiệt động lực học, người ta thường chỉ xét những hệ không chịu tác dụng của điện trường, từ trường ..., khi đó $\delta W$ chỉ là công giãn nở và biểu thức vi phân của nguyên lí I có dạng :

$$dU = \delta Q - P_{ng}dV \tag{1.8}$$

Sau đây là một số trường hợp đặc biệt cần phải chú ý.

*1. Biến đổi đoạn nhiệt*

Trong biến đổi đoạn nhiệt Q = 0. Biểu thức toán học của nguyên lí I có dạng : $\Delta U = W$

Đặc biệt với chu trình : $\Delta U = W = 0$

Một lần nữa chúng ta lại thấy : một hệ chạy theo chu trình không trao đổi nhiệt với bên ngoài không thể sinh công.

*2. Biến đổi đẳng tích*

Trong biến đổi đẳng tích $\Delta V = 0$. Do đó, nếu $\delta W$ chỉ là công giãn nở thì $\delta W = -P_{ng}dV = 0$ và ta có :

$$dU = \delta Q$$

$$\Delta U = \int_{V=const} \delta Q = Q_V \tag{1.9}$$

Như vậy, *$Q_V$ bằng độ biến thiên của một hàm trạng thái ($\Delta U$) và không phụ thuộc vào đường biến đổi*. Cần chú ý rằng, $Q_V$ không phải là một hàm trạng thái nhưng có thể giữ vai trò của hàm trạng thái trong điều kiện này.

*3. Giãn nở vào chân không*

Quá trình giãn nở của khí vào chân không diễn ra rất nhanh nên có thể coi là đoạn nhiệt, Q = 0. Áp suất của chân không bằng không nên hệ không sinh công, W = 0. Do đó :

$$\Delta U = 0$$

*Khi giãn nở vào chân không, nội năng của hệ không thay đổi.*

*4. Hệ thực hiện chu trình*

Khi hệ thực hiện chu trình $\Delta U = U_1 - U_1 = 0$. Do đó W + Q = 0. Như vậy, *khi hệ nhận nhiệt, thì nó sẽ sinh công và trở thành động cơ nhiệt.*

*5. Hệ cô lập*

Khi một hệ nhiệt động là cô lập, nó không thể trao đổi năng lượng với môi trường ngoài W = 0 và Q = 0. Vậy $\Delta U = 0$. *Nội năng của một hệ cô lập là không đổi.*

*6. Nội năng của một khí lí tưởng*

Người ta đã chứng minh được rằng nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ :

$$U_{klt} = U(T)$$

Do đó, trong một biến đổi đẳng nhiệt của khí lí tưởng, không kèm theo phản ứng hoá học, biến đổi nội năng $\Delta U$ bằng không.

### 1.2.3. HÀM TRẠNG THÁI ENTANPI H

Xét một hệ không có thể thực hiện công có ích.

$$dU = \delta Q - P_{ng}dV$$

Trong quá trình đẳng áp, khi $P_{ng} = P_{hệ} = P$, ta có :

$$dU = \delta Q_P' - PdV$$

Vì $dP = 0$, nên $PdV = PdV + VdP = d(PV)$

và $$\delta Q_P = dU + d(PV) = d(U + PV)$$

Đại lượng $$H = U + PV \qquad (1.10)$$

được gọi là *entanpi* của hệ. H là một hàm trạng thái vì U và PV đều là hàm trạng thái.

Đối với khí lí tưởng thì $PV = nRT$, do đó :

$$H = U + nRT = H(T) \qquad (1.11)$$

Như vậy:

$$\delta Q_P = dH$$

và $$Q_P = \Delta H \qquad (1.12)$$

Giống như $Q_V$ , $Q_P$ không phải là một hàm trạng thái, nhưng có thể giữ vai trò hàm trạng thái trong điều kiện này.

### 1.2.4. NHIỆT DUNG

Nhiệt dung trung bình $C_{tb}$ của một hệ trong khoảng nhiệt độ từ $T_1$ đến $T_2$ được định nghĩa bằng hệ thức sau :

$$C_{tb} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \tag{1.13}$$

Q là nhiệt lượng phải cung cấp cho hệ để nâng nhiệt độ của nó từ $T_1$ đến $T_2$.

Khi $T_1 \rightarrow T_2$, nghĩa là $\Delta T \rightarrow dT$ và $Q \rightarrow \delta Q$, ta có nhiệt dung thực C của hệ tại nhiệt độ $T_1$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \tag{1.14}$$

Nếu quá trình nấu nóng hệ là đẳng tích và hệ không làm công có ích thì ta có *nhiệt dung đẳng tích* $C_V$

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1.15}$$

Ở đây, ta dùng đạo hàm riêng và kí hiệu $\partial$ vì U là hàm không phải chỉ của một biến số.

Nếu xét một mol chất nguyên chất thì nhiệt dung trong điều kiện thể tích không đổi là nhiệt dung mol $\overline{C}_V$

$$\overline{C}_V = \left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial T}\right)_V$$

Khi hệ được nấu nóng trong điều kiện áp suất không đổi và chỉ có công giãn nở là dạng công duy nhất được thực hiện, thì ta có *nhiệt dung đẳng áp* $C_P$.

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{1.16}$$

Đối với một mol chất nguyên chất :

$$\overline{C}_P = \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T}\right)_P \tag{1.17}$$

Nhiệt dung đẳng áp $C_P$ luôn luôn lớn hơn nhiệt dung đẳng tích $C_V$, vì sự nấu nóng trong điều kiện áp suất không đổi có kèm theo công giãn nở. Đối với khí lí tưởng có thể tìm phương trình liên hệ giữa $\overline{C}_P$ và $\overline{C}_V$ như sau :

Trong trường hợp khí lí tưởng : H = H (T) và U = U(T)

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = \frac{d\bar{H}}{dT} - \frac{d\bar{U}}{dT} = \frac{d(\bar{H} - \bar{U})}{dT} = \frac{d(P\bar{V})}{dT} = \frac{d(RT)}{dT}$$

Vậy : $$\bar{C}_P - \bar{C}_V = R \qquad (1.18)$$

Trong nhiệt động lực học người ta cũng dùng tỉ số :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \qquad (1.19)$$

*Bài tập 1.2.* Cho 100 g nitơ ở nhiệt độ 0 °C và áp suất 1 atm. Tính nhiệt Q và công W, biến thiên nội năng ΔU và biến thiên entanpi ΔH trong các biến đổi sau đây được tiến hành thuận nghịch nhiệt động.

1. Nung nóng đẳng tích tới áp suất bằng 1,5 atm ;

2. Giãn đẳng áp tới thể tích gấp đôi thể tích ban đầu ;

3. Giãn đẳng nhiệt tới thể tích 200 l ;

4. Giãn đoạn nhiệt cho tới thể tích 200 l.

Chấp nhận rằng nitơ là khí lí tưởng và nhiệt dung đẳng áp không đổi trong quá trình thí nghiệm và bằng 29,1 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

*Lời giải :*

1. Vì V =const nên W = 0

$$\Delta U = Q_V = n\bar{C}_V(T_2 - T_1) = n(\bar{C}_P - R)(T_2 - T_1) = n(\bar{C}_P - R)(\frac{P_2}{P_1}T_1 - T_1)$$

$$= \frac{100}{28}(29,1 - 8,314)(\frac{1,5}{1}.273,15 - 273,15) = 10138,74\ J$$

$$\Delta H = n\bar{C}_P(T_2 - T_1) = n\bar{C}_P(\frac{P_2}{P_1}T_1 - T_1)$$

$$= \frac{100}{28}.29,1.(\frac{1,5}{1}.273,15 - 273,15) = 14194,05\ J$$

2. $Q_P = \Delta H = n\bar{C}_P(T_2 - T_1) = n\bar{C}_P(\frac{V_2}{V_1}T_1 - T_1)$

$$= \frac{100}{28}.29,1.(2.273,15 - 273,15) = 28388\ J$$

$$W = -P\Delta V = -nR\,(T_2 - T_1) = -nR(\frac{V_2}{V_1}T_1 - T_1)$$

$$= \frac{100}{28}.\,8,314.273,15 = -8110,6\ J$$

$$\Delta U = Q + W = 28388 - 8110 = 20.278\ J$$

3. $\Delta U = \Delta H = 0$

$Q + W = 0$

Suy ra $Q = -W = -\int_{V_1}^{V_2} -PdV = +\int_{V_1}^{V_2} nRT\frac{dV}{V} = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$

$$= \frac{100}{28}.8,314.273,15.2,303\lg\frac{200}{22,4.\frac{100}{28}} = 7433\ J$$

$W = -7433$ J

4. Đối với quá trình đoạn nhiệt $Q = 0$. Do đó $W = \Delta U = nC_V\,(T_2 - T_1)$

Để tính $T_2$ ta phải dùng phương trình Poisson $TV^{\gamma-1} = \text{const};\ \gamma = \frac{C_P}{C_V}$

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \rightarrow T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\lg T_2 = \lg T_1 + (\gamma-1)\lg\frac{V_1}{V_2}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{29,1}{29,1 - 8,314} = 1,4$$

$$\lg T_2 = \lg 273,15 + 0,4\lg\frac{80}{200} \rightarrow T_2 = 189,4\ \text{K}$$

$$W = \Delta U = n\bar{C}_V\,(T_2 - T_1) = \frac{100}{28}.(29,1 - 8,314)(189,4 - 273) = -6207,3\ J$$

$$\Delta H = n\bar{C}_P\,(T_2 - T_1) = \frac{100}{28}.29,1(189,4 - 273) = -8688,4\ J$$

## 1.3. ÁP DỤNG NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀO HOÁ HỌC

### 1.3.1. HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Phản ứng hóa học thường có kèm theo hiện tượng thu nhiệt hay phát nhiệt. Nhiệt của một phản ứng ở nhiệt độ T là nhiệt lượng Q mà hệ phản ứng trao đổi với môi trường ngoài khi các chất phản ứng được lấy theo tỉ lệ hợp thức, tác dụng hoàn toàn với nhau tạo thành các sản phẩm cũng theo tỉ lệ hợp thức. Lượng nhiệt này phụ thuộc vào cách tiến hành của phản ứng vì nó là một hàm quá trình. Để cho nhiệt phản ứng có giá trị xác định, người ta phải quy định thống nhất các điều kiện tiến hành phản ứng. Đó là :

1. Phản ứng được thực hiện trong điều kiện thể tích hay áp suất không đổi.

2. Trong suốt quá trình phản ứng không có bất kì một công nào được thực hiện ngoài công giãn nở.

3. Nhiệt độ của các sản phẩm bằng nhiệt độ của các chất ban đầu.

Khi các điều kiện trên được thoả mãn, nhiệt phản ứng sẽ có giá trị hoàn toàn xác định và được gọi là *hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học*.

Khi phản ứng diễn ra trong điều kiện thể tích không đổi, ta có *hiệu ứng nhiệt đẳng tích* $Q_V$, còn trong điều kiện áp suất không đổi ta có *hiệu ứng nhiệt đẳng áp* $Q_P$.

Như đã trình bày ở mục 1.2, $Q_v$ bằng biến thiên nội năng của phản ứng, còn $Q_P$ bằng biến thiên entanpi của phản ứng.

$$Q_v = \Delta U \qquad ; \qquad Q_P = \Delta H$$

Như vậy, chúng giữ vai trò của các hàm trạng thái. Nghĩa là, *hiệu ứng nhiệt đẳng tích hay đẳng áp của phản ứng hoá học chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và các chất cuối, hoàn toàn không phụ thuộc vào đường biến đổi hay cách tiến hành phản ứng*. Tất cả các phép tính về hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học đều dựa trên tính chất cơ bản này.

Trước khi nguyên lí I ra đời, tính chất cơ bản vừa được trình bày ở trên đã được G.Hess[1]- phát hiện bằng thực nghiệm vào năm 1841. Phát kiến này là *"định luật Hess"*– một định luật quan trọng của nhiệt hoá học.

---

[1] Nhà hoá học Nga.

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học phụ thuộc vào lượng, trạng thái của các chất phản ứng và các điều kiện diễn biến của phản ứng. Để thuận tiện và tránh được các sai sót khi sử dụng các hiệu ứng nhiệt của các phản ứng khác nhau, người ta thường tính hiệu ứng nhiệt đối với một mol sản phẩm của phản ứng và chấp nhận việc quy chúng về các điều kiện tiêu chuẩn xác định dưới đây :

1. Phản ứng được thực hiện giữa các chất riêng biệt (nguyên chất) ở vào các trạng thái tiêu chuẩn xác định. Các trạng thái tiêu chuẩn của các chất rắn và lỏng là các trạng thái bền của chúng ở điều kiện thường khi áp suất bằng 101,325 kPa hay 1 atm. Thí dụ : iôt-iôt rắn, brôm – brôm lỏng, cacbon – than chì, lưu huỳnh – lưu huỳnh trực thoi, nước – nước lỏng. Trạng thái tiêu chuẩn của khí là trạng thái của khí nguyên chất ở 101,325 kPa hay 1atm. Đối với chất tan trong dung dịch thì nồng độ của nó bằng 1mol/l.

2. Trạng thái tiêu chuẩn có thể ứng với một nhiệt độ bất kì, nhưng thường ứng với 298K (chính xác là 298,15K) hay 25 $^{o}$C.

Hiệu ứng nhiệt ứng với các điều kiện tiêu chuẩn trên được gọi là hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn và được kí hiệu bằng $\Delta H^{o}_{298}$, $\Delta U^{o}_{298}$.

Trong thực tế, các phản ứng hóa học thường diễn ra ở điều kiện đẳng áp, do đó hầu như người ta chỉ dùng hiệu ứng nhiệt đẳng áp và gọi là *biến thiên entanpi của phản ứng*, hay đơn giản hơn – *entanpi của phản ứng*.

Tuy nhiên, khi biết entanpi của phản ứng, chúng ta có thể tính được dễ dàng hiệu ứng nhiệt đẳng tích của phản ứng ở cùng điều kiện về nhiệt độ.

Quả vậy, với phản ứng viết ở dạng :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \longrightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2$$

Ta có :

$$\Delta H_P = \Delta U_P + P\Delta V$$

$$\Delta V = \left(\nu'_1 \overline{V}_{A'_1} + \nu'_2 \overline{V}_{A'_2}\right) - \left(\nu_1 \overline{V}_{A_1} + \nu_2 \overline{V}_{A_2}\right)$$

$\overline{V}_{A_1}$, $\overline{V}_{A'_1}$ là thể tích mol của các chất $A_i$, $A'_i$.

Như thế, khi phản ứng diễn ra giữa các chất rắn hoặc chất lỏng, thì vì $\Delta U_P \approx \Delta U_V$ và $\Delta V \approx 0$ nên :

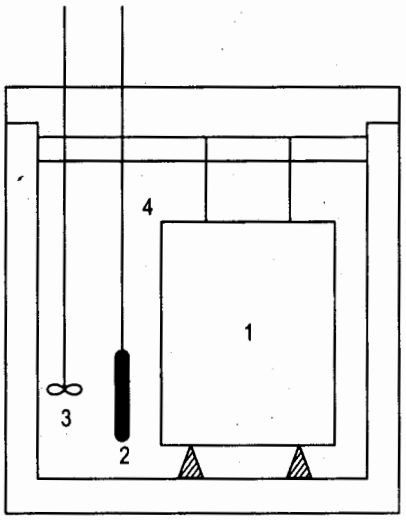
$$\Delta H_P = \Delta U_V \qquad (1.20)$$

Đối với những phản ứng có chất khí tham gia thì ở áp suất thấp (1atm chẳng hạn) những khí này có thể được coi là khí lí tưởng. Khi đó, $\Delta U_P = \Delta U_V$ (nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ) và $P\Delta V = \Delta nRT$; $\Delta n$ – biến thiên số mol khí trong phản ứng. Vì vậy :

$$\Delta H_P = \Delta U_V + \Delta nRT \qquad (1.21)$$

Khi $\Delta n = 0$ thì hiệu ứng nhiệt đẳng áp bằng hiệu ứng nhiệt đẳng tích ; Khi $\Delta n \neq 0$ chúng khác nhau một giá trị là $\Delta nRT$.

Để đo hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học, người ta dùng nhiệt lượng kế. Dạng phổ biến nhất là dạng có phản ứng xảy ra trong một buồng phản ứng (bom nhiệt lượng kế). Độ tăng nhiệt độ được đo bằng một nhiệt kế nhạy. Trên hình (1.4) có trình bày sơ đồ của một nhiệt lượng kế đơn giản. Tích số giữa biến thiên nhiệt độ với nhiệt dung chung của nước và nhiệt lượng kế bằng lượng nhiệt toả ra.




**Hình 1.4.** Sơ đồ một nhiệt lượng kế đơn giản
(1) Bom nhiệt lượng kế,
(2) Nhiệt kế , (3) Máy khuấy, (4) Nước

Phương pháp xác định trực tiếp hiệu ứng nhiệt thường phức tạp và cũng chỉ dùng được trong trường hợp chỉ có một phản ứng xảy ra nhanh và hoàn toàn. Vì vậy, để xác định được hiệu ứng nhiệt của nhiều phản ứng khác nhau, ngoài việc đo trực tiếp, người ta còn phải dùng cả phương pháp tính dựa vào các dữ kiện hoá học đã biết.

Phương trình của phản ứng hoá học, mà ở đó có ghi hiệu ứng nhiệt của phản ứng, trạng thái của các chất (trừ những trường hợp quá rõ) và điều kiện thực hiện phản ứng, được gọi là phương trình nhiệt hoá học.

## 1.3.2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH HIỆU ỨNG NHIỆT

Cơ sở của phương pháp tính hiệu ứng nhiệt là định luật Hess. Chúng ta xét một thí dụ : Tìm hiệu ứng nhiệt của phản ứng

$$C_{\text{than chì}} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \longrightarrow CO_{(k)} \qquad (1)$$

Không thể đo được $\Delta H_1$ của phản ứng này vì khi cacbon tác dụng với oxi luôn luôn cho cacbon đioxit hoặc một hỗn hợp cacbon oxit và cacbon đioxit. Tuy nhiên, có thể đo dễ dàng $\Delta H$ của các phản ứng :

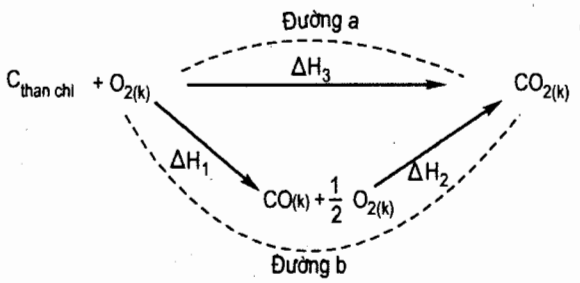
$$CO_{(k)} + \frac{1}{2} O_{2\,(k)} \xrightarrow{\Delta H_2} CO_{2\,(k)} \qquad (2)$$

$$C_{\text{than chì}} + O_{2(k)} \xrightarrow{\Delta H_3} CO_{2(k)} \qquad (3)$$

Ở P = 1 atm và T = 298 K : $\Delta H_2 = -282{,}6\ kJ.mol^{-1}$ và $\Delta H_3 = -392{,}9\ kJ.mol^{-1}$.

Ta tính $\Delta H_1$ dựa vào $\Delta H_2$ và $\Delta H_3$ như sau :

Trạng thái đầu




Trạng thái cuối

Ta tưởng tượng thực hiện phản ứng (3) theo 2 con đường a và b như ở sơ đồ trên. Theo định luật Hess :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -392{,}9 + 282{,}6 = -110{,}3\ kJ.mol^{-1}$$

Có thể thay việc lập sơ đồ tưởng tượng như ở trên bằng cách viết lại các phương trình của các phản ứng mà $\Delta H$ (hay $\Delta U$) đã được biết rồi nhân với các hệ số thích hợp như thế nào để sau khi cộng và rút gọn những số hạng giống nhau ta thu được phương trình phản ứng cần thiết. Đối với trường hợp trên :

$$C_{\text{than chì}} + O_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{2\,(k)}\ ; \qquad \Delta H_3$$

$$-1 \quad | \quad CO_{(k)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} \longrightarrow CO_{2\,(k)}\ ; \qquad \Delta H_2$$

$$C_{\text{than chì}} + \frac{1}{2} O_{2(k)} \longrightarrow CO_{(k)}\ ; \qquad \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$$

### 1.3.2.1. Entanpi sinh

*Entanpi sinh của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành một mol chất ấy từ các đơn chất ở vào trạng thái bền vững nhất trong những điều kiện đã cho về nhiệt độ và áp suất.*

Nếu những điều kiện này là điều kiện tiêu chuẩn thì entanpi sinh được gọi là entanpi sinh tiêu chuẩn và được kí hiệu bằng $\Delta H^o_{s,298}$.

Thí dụ, ở 1atm entanpi sinh tiêu chuẩn của canxi cacbonat (canxit) bằng entanpi của phản ứng :

$$Ca_{(r)} + C_{\text{than chì}} + \frac{3}{2} O_{2(k)} \longrightarrow CaCO_3 \text{ (canxit) } \Delta H^o_{298} = -1207{,}68 \text{ kJ}$$

Chỉ có thể đo trực tiếp được entanpi sinh trong một số ít trường hợp ($CO_2$, HCl, $H_2O$...), còn thì phải tính bằng phương pháp gián tiếp. Hiện nay, người ta đã xác định được entanpi sinh tiêu chuẩn của chừng 8000 chất. Một số các giá trị đó được ghi ở bảng 1.1.

***Bảng 1.1.***

**Các giá trị của $\Delta H^o_s, \Delta G^o_s$ và $S^o$ ở 298K và 1bar, của một số nguyên tố và hợp chất của chúng**

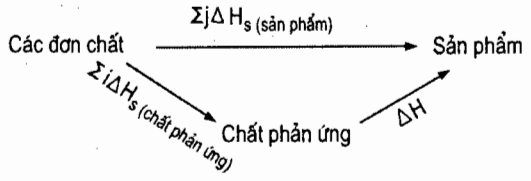
| Chất | Trạng thái | $\Delta H^o_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $\Delta G^o_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $S^o_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ | Chất | Trạng thái | $\Delta H^o_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $\Delta G^o_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $S^o_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | r | 0 | 0 | 42,68 | $Br^-$ | aq | −121,5 | −104 | 82,4 |
| AgCl | r | −126,9 | −109,6 | 96,01 | $Br_2$ | l | 0 | 0 | 152,2 |
| $AgClO_3$ | r | 0 | 66,94 | 134,6 | C | k | 716,7 | 671,3 | 158,0 |
| Al | k | 326 | 258,8 | 164,4 | C | than chì | 0 | 0 | 5,7 |
| Al | r | 0 | 0 | 28,3 | $C_2H_2$ | k | 226,5 | 209,2 | 200,8 |
| $Al_2O_3$ | r | −1676 | −1582 | 50,9 | $C_2H_4$ | k | 52,2 | 68,12 | 219,5 |
| B | k | 562,7 | 518,8 | 153,3 | $C_2H_5OH$ | k | −235,3 | −168,6 | 282,0 |
| B | r | 0 | 0 | 5,86 | $C_2H_5OH$ | l | −277,6 | −174,8 | 160,7 |
| $B_2H_6$ | k | 35,56 | 86,6 | 232,0 | $C_2H_6$ | k | −84,7 | −32,89 | 229,5 |
| Ba | k | 175,6 | 144,8 | 170,3 | $C_3H_8$ | k | −103,8 | −23,49 | 269,9 |
| Ba | r | 0 | 0 | 67 | $C_6H_6$ | l | 82,93 | 129,7 | 269,2 |
| $Ba^{2+}$ | aq | −538,4 | −560,7 | 13 | Ca | k | 192,6 | 158,9 | 154,8 |
| $BaCl_2$ | r | −860,1 | −810, 9 | 126 | Ca | r | 0 | 0 | 41,6 |
| $BaSO_4$ | r | −1465 | −1353 | 132,2 | $Ca(OH)_2$ | r | −986,6 | −896,8 | 76,1 |
| $BF_3$ | k | −1137 | −1120 | 254,0 | $Ca^{2+}$ | aq | −543,0 | −553 | −55,2 |
| Br | k | 111,9 | 82,43 | 174,9 | $CaCl_2$ | r | −795 | −750,2 | 113,8 |

| Chất | Trạng thái | $\Delta H^0_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $\Delta G^0_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ | Chất | Trạng thái | $\Delta H^0_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $\Delta G^0_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CaCO_3$ | r | −1206 | −1129 | 92,9 | $Fe_2O_3$ | r | −822,2 | −741,0 | 90,0 |
| CaO | r | −635,6 | −604,2 | 39,7 | FeO | r | −266,5 | −244,3 | 54,0 |
| $CCl_4$ | l | −135,4 | −65,27 | 216,4 | H | k | 218,0 | 203,3 | 114,6 |
| $CH_3Cl$ | k | −80,83 | −57,40 | 234,5 | $H^+$ | aq | 0 | 0 | 0 |
| $CH_3COOH$ | l | −487,0 | −392,5 | 159,8 | $H_2$ | k | 0 | 0 | 130,6 |
| $CH_3OH$ | k | 200,7 | − 162,0 | 239,7 | $H_2O$ | k | −241,6 | −228,6 | 188,7 |
| $CH_3OH$ | l | −238,7 | −166,4 | 126,8 | $H_2O$ | l | −285,6 | −237,2 | 69,9 |
| $CH_4$ | k | −74,8 | −50,75 | 186,1 | $H_2O_2$ | l | −187,8 | −120,4 | 109,6 |
| $nC_4H_{10}$ | k | −124,7 | −15,71 | 310,0 | $H_2S$ | k | −20,1 | −33,56 | 205,7 |
| iso-$C_4H_{10}$ | k | −131,6 | −17,97 | 294,6 | HBr | k | −36,40 | −53,43 | 198,6 |
| $CHCl_3$ | l | −134,5 | −73,72 | 201,7 | HBr | aq | −121,5 | −104 | 82,4 |
| Cl | k | 121,7 | 105,7 | 165,1 | HCHO | k | − 117,2 | − 113,0 | 218,8 |
| $Cl^-$ | aq | −167,2 | −131,3 | 56,5 | HCl | k | −92,2 | −95,27 | 186,8 |
| $Cl_2$ | k | 0 | 0 | 223,0 | HCl | aq | −167,2 | −131,3 | 56,5 |
| CO | k | −110,4 | −137,2 | 197,6 | HCN | k | 130,5 | 120,1 | 201,8 |
| $CO_2$ | k | −393,1 | −394,4 | 213,6 | HF | k | −271,1 | −273,2 | 173,7 |
| $CS_2$ | l | 89,7 | 65,27 | 151,3 | HF | aq | −332,6 | −278,8 | −13,8 |
| $CS_2$ | k | 117,4 | 67,15 | 237,7 | HI | k | 26,48 | 2,13 | 206,5 |
| Cu | k | 341,1 | 301,4 | 166,3 | HI | aq | −55,19 | − 51,59 | 111,3 |
| Cu | r | 0 | 0 | 33,3 | I | k | 106,8 | 70,29 | 180,7 |
| $Cu^{2+}$ | aq | 64,39 | 64,98 | −98,7 | $I^-$ | aq | −55,19 | −51,59 | 111,3 |
| $Cu_2O$ | r | −166,7 | −146,4 | 100,8 | $I_2$ | r | 0 | 0 | 116,1 |
| CuO | r | −155,2 | −127,2 | 43,5 | $I_2$ | k | 62,43 | 19,37 | 260,6 |
| $CuSO_4$ | r | −770 | −661,9 | 113,4 | K | r | 0 | 0 | 64,2 |
| $CuSO_4H_2O$ | r | −1084 | −917,1 | 149,8 | $K^+$ | aq | −252,4 | −283,3 | 102,5 |
| F | k | 78,99 | 61,59 | 158,6 | Mg | r | 0 | 0 | 32,5 |
| $F_2$ | k | 0 | 0 | 202,7 | $MgCl_2$ | r | −641,8 | −592,3 | 89,5 |
| $PCl_5$ | k | −374,9 | −305,4 | 364,5 | MgO | r | −601,8 | −569,6 | 26,8 |
| Fe | r | 0 | 0 | 27,2 | N | k | 472,7 | 455,6 | 153,2 |
| $Fe^{2+}$ | aq | −87,86 | −84,94 | −113,4 | $N_2$ | k | 0 | 0 | 191,5 |

| Chất | Trạng thái | $\Delta H^0_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $\Delta G^0_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ | Chất | Trạng thái | $\Delta H^0_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $\Delta G^0_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_2O$ | k | 82,05 | 104,2 | 219,7 | S | k | 278,8 | 238,3 | 167,7 |
| $N_2O_4$ | k | 9,16 | 97,82 | 304,2 | S | r,hìnhthoi | 0 | 0 | 31,8 |
| Na | r | 0 | 0 | 51,2 | $S_2$ | k | 128,4 | 79,08 | 228,1 |
| $Na^+$ | aq | −240,1 | −261,9 | 39,0 | Si | r | 0 | 0 | 18,8 |
| $Na_2O$ | r | −415,9 | -376,6 | 72,8 | $SiH_4$ | k | 34,31 | 56,9 | 204,5 |
| NaCl | r | −410,6 | −384,0 | 72,4 | $SiO_2$ | r | −910,9 | −856,7 | 41,8 |
| NaI | r | −287,9 | −268,4 | 102,5 | $SO_2$ | k | −296,6 | −300,2 | 248,1 |
| $NH_3$ | k | −46,1 | −16,48 | 192,3 | $SO_4^{2-}$ | aq | −909,3 | −744,6 | 20,1 |
| Ni | r | 0 | 0 | 30,1 | $SOCl_2$ | l | −245,6 | −203,4 | 215,7 |
| NiO | r | −244,3 | −216,3 | 38,6 | Ti | r | 0 | 0 | 30,3 |
| NO | k | 90,25 | 86,57 | 210,7 | $TiCl_4$ | l | −750,2 | −674,5 | 252,7 |
| $NO_2$ | k | 33,18 | 51,30 | 240,0 | $TiO_2$ | r | −912,1 | −852,8 | 50,2 |
| O | k | 242,2 | 231,8 | 161,0 | W | r | 0 | 0 | 33,5 |
| $O_2$ | k | 0 | 0 | 205,0 | Zn | r | 0 | 0 | 11,6 |
| $O_3$ | k | 142,7 | 163,2 | 238,8 | $Zn^{2+}$ | aq | −152,4 | −147,2 | −106,5 |
| P | r, trắng | 0 | 0 | 41,1 | ZnO | r | −348,0 | −318,2 | 43,9 |
| $PCl_3$ | k | −287,0 | −267,8 | 311,7 | ZnS | r | − 202,9 | −198,3 | 57,7 |

Theo định nghĩa ở trên, entanpi sinh tiêu chuẩn của các đơn chất bền ở các điều kiện tiêu chuẩn đều bằng không.

Có thể tính entanpi của một phản ứng hoá học bằng cách dùng entanpi sinh của các chất phản ứng theo quy tắc sau đây : "*Entanpi của một phản ứng hoá học bằng tổng entanpi sinh của các sản phẩm trừ tổng entanpi sinh của các chất phản ứng*. Quy tắc được rút ra từ sơ đồ tính toán chung sau đây :



Áp dụng định luật Hess ta được :

$$\Delta H + \sum i\,\Delta H_{s(\text{chất phản ứng})} = \sum j\,\Delta H_{s(\text{sản phẩm})}$$

$$\Delta H = \sum j\,\Delta H_{s(\text{sản phẩm})} - \sum i\,\Delta H_{s(\text{chất phản ứng})}$$

Thí dụ : Đối với phản ứng

$$CH_2{=}CH_{2(k)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow CH_3CH_2OH_{(l)}$$

$$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{s(CH_3CH_2OH_{(l)})} - [\Delta H^o_{s(CH_2=CH_{2(k)})} + \Delta H^o_{s(H_2O_{(l)})}]$$

$$= -277,6 - (52,2 - 285,6) = -44,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

*Entanpi sinh nguyên tử*

Khi một mol hợp chất khí được tạo ra từ các nguyên tử thì độ biến thiên entanpi của quá trình này được gọi là *entanpi sinh nguyên tử.* Chỉ có thể tính được đại lượng này. Có thể dùng entanpi sinh nguyên tử để tính năng lượng của các liên kết hoá học.

*Entanpi sinh của chất tan*

*Entanpi sinh của chất tan là hiệu ứng nhiệt của quá trình hình thành một mol chất ở trạng thái tan từ các đơn chất ở vào trạng thái bền vững nhất trong các điều kiện đã cho về nhiệt độ và áp suất.*

Cần chú ý rằng, vì entanpi hoà tan toàn phần của các chất (biến thiên entanpi trong quá trình hoà tan một mol chất vào n mol dung môi) phụ thuộc vào số mol dung môi, cho nên mỗi khi nói đến entanpi sinh của một chất tan nào đó cần phải chỉ rõ số mol dung môi. Thí dụ, ở 298 K entanpi sinh của HCl trong 100 mol $H_2O$, 200 mol $H_2O$ và $\infty$ $H_2O$ lần lượt bằng −166,15; −166,51 và −166,82 kJ. Kí hiệu $\infty$ $H_2O$ chỉ rằng số mol nước là rất lớn. Khi không có sự chỉ dẫn rõ ràng như trên, chúng ta được phép hiểu rằng số mol nước là rất lớn. Trong tính toán, có thể bỏ qua entanpi sinh của nước khi ở cả hai vế của phương trình hoá học có số mol nước như nhau. Nói một cách khác, chúng ta đã chấp nhận rằng, trong những trường hợp này, entanpi sinh của nước trong dung dịch nước bằng entanpi sinh của nước nguyên chất,

Entanpi sinh của một số chất tan đối với ba nồng độ được trình bày trong bảng 1.2.

*Bảng 1.2.* **Entanpi sinh ở 25°C, $\Delta H_s^0$ (kJ.mol$^{-1}$) của các chất tan trong dung dịch nước.**

| Chất tan | Trong 100 mol $H_2O$ | Trong 200 mol $H_2O$ | Trong ∞ $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| NaOH | –469,060 | –469,026 | –469,595 |
| NaCl | –406,894 | –406,751 | –407,111 |
| $NaNO_3$ | –446,977 | –446,433 | –446,228 |
| $NaC_2H_3O_2$ | –727,292 | –727,556 | –728,526 |
| $HC_2H_3O_2$ | –488,294 | –488,373 | –488,453 |
| HCl | –116,159 | –166,515 | –167,456 |
| $HNO_3$ | –205,982 | –206,037 | –206,572 |

Dùng entanpi sinh của các chất tan ta tính được ΔH của các phản ứng hoá học trong dung dịch.

*Bài tập 1.3.*

1. Tính entanpi hoà tan của 1 mol $HCl_{(k)}$ trong 200 mol nước ở 25 °C.

2. Tính $\Delta H_{298}$ của phản ứng

HCl trong 100 mol $H_2O$ + NaOH trong 100 mol $H_2O$ ⟶ NaCl trong 200 mol $H_2O$ + $H_2O_{(l)}$

Giá trị entanpi của các chất được lấy ở các bảng 1.1 và 1.2.

*Lời giải*

1. $HCl_{(k)}$ + 200 mol $H_2O$ ⟶ HCl trong 200 mol $H_2O$ $\Delta H_{298}$

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{s,298\,(HCl\ trong\ 200\ mol\ H_2O)} - \Delta H_{s298\ (HCl_{(k)})}$$

$$= -166,51 + 92,2 = -74,31\ kJ.mol^{-1}$$

2. $$\Delta H_{298} = \Delta H_{s,\,298\,(NaCl\ trong\ 200\ mol\ H_2O)} + \Delta H_{s,\,298\ (H_2O_{(l)})} -$$

$$- \Delta H_{s,298\,(HCl\ trong\ 200\ mol\ H_2O)} - \Delta H_{s,298\ (NaOH\ trong\ 100\ mol\ H_2O)}$$

$$= -406,76 - 285,6 + 166,16 + 469 = -57,19\ kJ$$

*Entanpi sinh của ion*

*Entanpi sinh của ion trong dung dịch nước là biến thiên entanpi của phản ứng hình thành 1 mol ion bị hiđrat hoá[1] từ các đơn chất.*

---

[1] Sản phẩm của quá trình tương tác giữa các ion và các phân tử nước. Hiệu ứng nhiệt của quá trình này là nhiệt hiđrat hoá của ion.

Entanpi sinh của ion $Cl^-$ là biến thiên entanpi của phản ứng

$$\frac{1}{2}Cl_2 + aq + e \longrightarrow Cl^-_{(aq)}$$

Kí hiệu "aq" chỉ lượng nước dư, kí hiệu $Cl^-_{(aq)}$ chỉ ion $Cl^-$ bị hiđrat hoá. Không thể xác định được bằng thực nghiệm hay bằng cách tính giá trị tuyệt đối của entanpi sinh của ion, mà chỉ có thể tính được giá trị tương đối của chúng bằng cách chấp nhận rằng entanpi sinh của $H^+$ trong nước bằng không. Thí dụ, entanpi sinh của $Cl^-_{(aq)}$ được tính như sau :

$$\frac{1}{2}H_{2(k)} + \frac{1}{2}Cl_{2(k)} \longrightarrow HCl_{(k)} \qquad \Delta H^o_{s,298} = -92{,}2\ kJ \qquad (1)$$

$$HCl_{(k)} + aq \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad \Delta H^o_{298} = -75{,}13\ kJ \qquad (2)$$

$$\frac{1}{2}H_{2(k)} + aq \longrightarrow H^+_{(aq)} + e \qquad \Delta H^o_{s,298} = 0 \qquad (3)$$

---

$$(1) + (2) - (3) : \frac{1}{2}Cl_{2(k)} + aq + e \longrightarrow Cl^-_{(aq)} \qquad \Delta H^o_{s,298} = -167{,}33\ kJ$$

Entanpi sinh của một số ion được ghi ở bảng 1.1.

Biết entanpi sinh của các ion và các chất có mặt trong phương trình phản ứng, ta tính được hiệu ứng nhiệt của phản ứng theo quy tắc đã được trình bày ở trên.

*Bài tập 1.4.*

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng

$$3Fe(NO_3)_{2\,(aq)} + 4HNO^-_{3\,(aq)} \longrightarrow 3Fe(NO_3)_{3(aq)} + NO_{(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

diễn ra trong nước ở 25 °C. Cho biết $\Delta H^o_{s,298(Fe^{3+},aq)} = -47{,}7\ kJ.mol^{-1}$;

$\Delta H^o_{s,298(NO_3^-,aq)} = -206{,}57\ kJ.mol^{-1}$. Các dữ kiện cần thiết khác được lấy ở bảng 1.1.

*Lời giải*

Dạng ion của phương trình phản ứng

$$3Fe^{2+}_{(aq)} + 10NO^-_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} \longrightarrow 3Fe^{3+}_{(aq)} + 9NO^-_{3(aq)} + NO_{(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

hay $$3Fe^{2+}_{(aq)} + NO^-_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} \longrightarrow 3Fe^{3+}_{(aq)} + NO_{(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H = 3\Delta H^o_{s,298(Fe^{3+},aq)} + \Delta H^o_{s,298(NO_{(k)})} + 2\Delta H^o_{s,298(H_2O_{(l)})} - 3\Delta H^o_{s,298(Fe^{2+},aq)} - \Delta H^o_{s,298(NO_3^-,aq)}$$

$$= -3.47{,}7 + 90{,}25 - 2.285{,}6 + 3.87{,}86 + 206{,}57 = -153{,}9 \text{ kJ}.$$

### 1.3.2.2. Entanpi cháy

*Entanpi cháy của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy một mol chất tới các dạng oxi hoá thích ứng của các nguyên tố.* Những dạng này được quyết định bởi điều kiện đốt chất trong buồng phản ứng của nhiệt lượng kế. Thí dụ, hiđro và cacbon thường bị oxi hoá đến nước và khí cacbonic. Các chất chứa halogen tới halogen hay hiđro halogenua; lưu huỳnh tới khí sunfurơ ; nitơ tới đơn chất nitơ hay axit nitric ... Trong các bảng tra cứu về entanpi cháy của các chất, bản chất cũng như trạng thái của các sản phẩm cuối cùng đều được chỉ rõ.

Entanpi cháy của các chất được xác định bằng thực nghiệm và thường được quy về các điều kiện tiêu chuẩn : *Entanpi cháy tiêu chuẩn* $\Delta H^o_{ch,298}$.

Entanpi cháy tiêu chuẩn của metan là hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn của phản ứng :

$$CH_{4\,(k)} + 2O_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{2\,(k)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^o_{ch,298} = -890{,}35 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Entanpi cháy tiêu chuẩn của một số chất hữu cơ được ghi ở bảng 1.3.

***Bảng 1.3.***

**Entanpi cháy tiêu chuẩn $\Delta H_{ch,298}$, kJ.mol$^{-1}$ của một số chất hữu cơ[1]**

| Chất | $\Delta H^o_{ch,298}$ | Chất | $\Delta H^o_{ch,298}$ |
|---|---|---|---|
| *Hiđrocacbon* | | | |
| $CH_{4\,(k)}$ | – 890,35 | $CH_3CHO_{(l)}$ | –1166,62 |
| $C_2H_{2\,(k)}$ | – 1298,88 | $CH_3COCH_{3(l)}$ | –1789,91 |
| $C_2H_{4\,(k)}$ | –1411,14 | $CH_3COOCH_{3(l)}$ | –1596,61 |
| $C_2H_{6\,(k)}$ | –1559,8 | $CH_3COOC_2H_{5(l)}$ | –2238,36 |
| $C_3H_{8(k)}$ | –2220,03 | $C_2H_5OC_2H_{5(l)}$ | –2723,70 |
| $C_4H_{10(k)}$ | –2876,41 | *Hợp chất chứa lưu huỳnh* | |
| $i\text{-}C_4H_{10(k)}$ | –2868,67 | $COS_{(k)}$ | –647,51 |

[1] Các sản phẩm : $CO_{2\,(k)}$, $H_2O_{(l)}$ ,$N_{2\,(k)}$, $SO_{3\,(k)}$, $HCl_{(t)}$

| Chất | $\Delta H^o_{ch,298}$ | Chất | $\Delta H^o_{ch,298}$ |
|---|---|---|---|
| $C_5H_{12(k)}$ | −3536,11 | $CS_{2(l)}$ | − 1274,61 |
| $nC_nH_{2n+2(k)}$ } n = 6 ÷ 20<br>$nC_nH_{2n+2(l)}$ | −242,29 − 658,729 n<br>−240,29 − 673,75n | *Hợp chất chứa nitơ* | |
| $C_6H_{6\ (l)}$ | −3267,62 | $C_2N_2$ | −1095,96 |
| xiclo−$C_6H_{12\ (l)}$ | −3919,82 | $CO(NH_2)_{2(tt)}$ | −631,99 |
| $C_6H_5CH_{3\ (l)}$ | −3909,49 | $C_6H_5NO_{2(l)}$ | − 3091,56 |
| p-$C_6H_4(CH_3)_{2\ (l)}$ | −4552,82 | $C_6H_5NH_{2(l)}$ | −3392,55 |
| $C_{10}H_{8\ (tt)}$ naphtalen | −5156,53 | *Dẫn xuất halogen* | |
| $C_4H_{10\ (tt)}$ phenantren | −7054,48 | $CCl_{4(l)}$ | −260,66 |
| *Axit* | | $CHCl_{3(l)}$ | − 428,06 |
| $HCOOH_{\ (l)}$ | −253,84 | $CH_3Cl_{(k)}$ | − 759,94 |
| $CH_3COOH_{\ (l)}$ | −251,54 | $C_6H_5Cl_{\ (l)}$ | −3110,3 |
| $C_6H_5COOH_{(tt)}$ | −3222,77 | *Các chất khác* | |
| $C_{17}H_{35}COOH_{\ (tt)}$ | −11280,06 | $C_6H_{12}O_{6\ (tt)}$ glucozơ | −2802,44 |
| *Rượu* | | $C_{10}H_{16}O_{\ (tt)}$ long não | − 5895,0 |
| $CH_3OH_{(l)}$ | − 725,71 | $C_{12}H_{22}O_{11(tt)}$ saccarozơ | −5644,17 |
| $C_2H_5OH_{(l)}$ | − 1367,58 | | |
| $(CH_2OH)_{2(l)}$ | − 1189,6 | | |
| $C_3H_8O_{3(l)}$ glixerin | − 1656,27 | | |
| $C_6H_5OH_{(tt)}$ | − 1170,77 | | |
| *Anđehit, xeton, este* | | | |
| $CH_2O_{(k)}$ | − 563,46 | | |

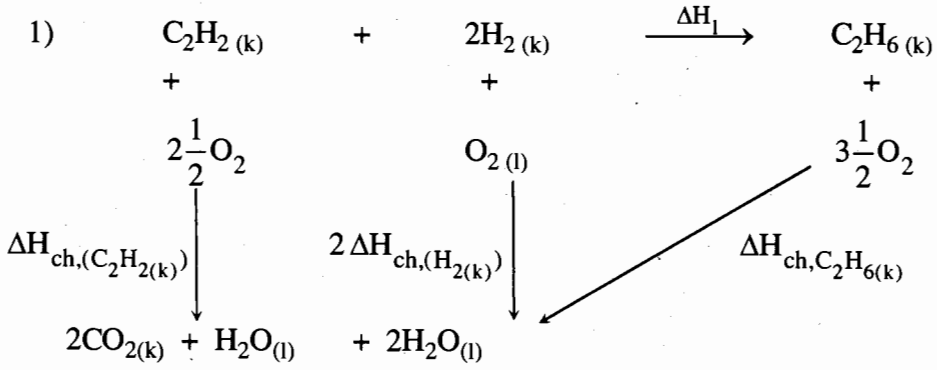
*Bài tập 1.5.* Dùng entanpi cháy của các chất phản ứng và các sản phẩm (xem các bảng 1.1 và 1.3), hãy tính hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn của các phản ứng sau đây :

$$C_2H_{2\ (k)} + 2H_{2\ (k)} \longrightarrow C_2H_{6\ (k)} \qquad (1)$$

$$CH_3COOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \longrightarrow CH_3COOCH_{3\,(l)} + H_2O_{(l)} \qquad (2)$$

*Lời giải :*

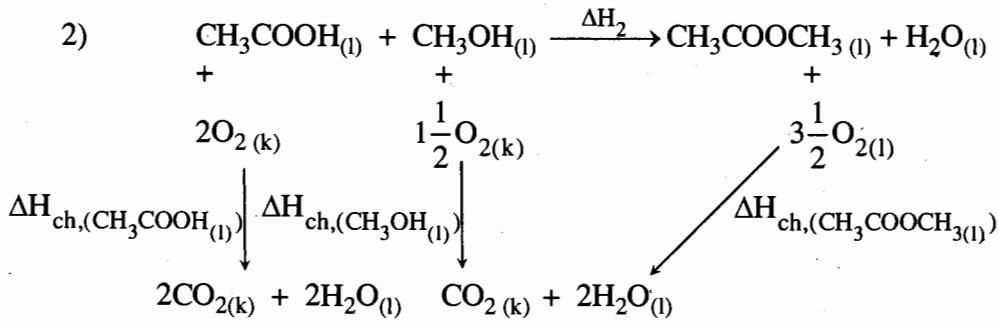
Có thể lập các sơ đồ tính hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn của hai phản ứng này như sau :




Theo định luật Hess :

$$\Delta H^o_{298}(1) = \Delta H^o_{ch,298(C_2H_{2(k)})} + 2\Delta H^o_{ch,298((H_{2(l)})} - \Delta H^o_{ch,298(C_2H_{6(l)})}$$

$$= -1298,88 - 2.285,6 + 1559,8 = -310,28 \text{ kJ}$$




Theo định luật Hess :

$$\Delta H^o_{298}(2) = \Delta H^o_{ch,298(CH_3COOH_{(l)})} + \Delta H^o_{ch,298(CH_3OH_{(l)})} - \Delta H^o_{ch,298(CH_3COOCH_{3(l)})}$$

$$= -874,6 - 725,71 + 1596,61 = -3,7 \text{ kJ}$$

Ở đây entanpi cháy của $H_2O$ bằng không vì nó là sản phẩm cuối cùng của phản ứng. Điều này cũng đúng đối với $CO_2$ khi nó có mặt trong phương trình phản ứng.

Khác với trường hợp của entanpi sinh, trong trường hợp này chúng ta không thể lập được sơ đồ tính hiệu ứng nhiệt chung để từ đó rút ra quy tắc tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng từ entanpi cháy của các chất có mặt trong phương trình phản ứng. Tuy nhiên, từ việc phân tích những thí dụ riêng lẻ như ở trên chúng ta có quy tắc :

*"Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học bằng tổng các entanpi cháy của các chất phản ứng trừ đi tổng các entanpi cháy của các sản phẩm."*

$$\Delta H = \sum i\,\Delta H_{ch(\text{chất phản ứng})} - \sum j\,\Delta H_{ch(\text{sản phẩm})} \qquad (1.22)$$

i và j là những hệ số hợp thức trong phương trình phản ứng.

Trong thực tế, người ta dùng entanpi cháy để xác định entanpi sinh của các chất hữu cơ và hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hữu cơ, vì các đại lượng này hoặc không, hoặc khó có thể xác định được bằng thực nghiệm.

*Bài tập 1.6.* Biết entanpi cháy tiêu chuẩn của $C_2H_{2\ (k)}$ là $-1298{,}88\ kJ.mol^{-1}$, tính entanpi sinh tiêu chuẩn của nó. Các dữ kiện cần thiết được lấy ở bảng 1.1.

*Lời giải*

Entanpi cháy của $C_2H_{2\ (k)}$ là hiệu ứng nhiệt của phản ứng :

$$C_2H_{2(k)} + \frac{5}{2}O_{2(k)} \longrightarrow 2CO_{2(k)} + H_2O_{(l)}$$

Như vậy :

$$\Delta H^o_{ch,298(C_2H_{2(k)})} = 2\Delta H^o_{s,298(CO_{2(k)})} + \Delta H^o_{s,298(H_2O_{(l)})} - \Delta H^o_{s,298(C_2H_{2(k)})}$$

$$\Delta H^o_{s,298(C_2H_{2(k)})} = 2\Delta H^o_{s,298(CO_{2(k)})} + \Delta H^o_{s,298(H_2O_{(l)})} - \Delta H^o_{ch,298(C_2H_{2(k)})}$$

$$= -2.393{,}1 - 285{,}6 + 1298{,}88 = 227{,}08\ kJ.mol^{-1}$$

Cần lưu ý là trong trường hợp này cũng như trong các trường hợp tương tự, một sai số nhỏ của entanpi cháy cũng dẫn đến một sai số lớn về entanpi sinh. Giả sử sai số trong việc xác định entanpi cháy của $C_2H_{2(k)}$ là 0,1% thì sai số phạm phải trong việc tính entanpi sinh sẽ là : $\frac{1298{,}88.0{,}1}{227{,}08} = 0{,}57\%$.

### 1.3.2.3. Nhiệt chuyển pha

*Quá trình chuyển pha là quá trình trong đó một chất chuyển từ một trạng thái tập hợp này sang một trạng thái tập hợp khác.* Quá trình chuyển pha có thể là thăng hoa, bay hơi, nóng chảy, biến đổi đa hình, chuyển từ trạng thái vô định hình sang trạng thái tinh thể.

*Hiệu ứng nhiệt kèm theo quá trình chuyển pha là nhiệt chuyển pha.*

Trong nhiều trường hợp, có thể xác định nhiệt chuyển pha bằng thực nghiệm. Tuy nhiên, cũng có trường hợp phải tìm bằng cách gián tiếp trên cơ sở áp dụng định luật Hess.

Thí dụ, để tìm được nhiệt chuyển pha của quá trình :

$$C_{\text{kim cương}} \longrightarrow C_{\text{than chì}}$$

ta không thể dùng phương pháp đo dựa vào nhiệt lượng kế được, vì ở điều kiện thường quá trình này xảy ra vô cùng chậm. Vì vậy, người ta thực hiện phản ứng nhanh với cả hai dạng :

$$C_{\text{than chì}} + O_2 \longrightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta H = -393{,}51 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_{\text{kim cương}} + O_2 \longrightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta H = -395{,}40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Hiệu số hiệu ứng nhiệt của hai phản ứng này bằng nhiệt chuyển pha cần tìm :

$$\Delta H_{\text{chuyển pha}} = -395{,}40 - (-393{,}51) = -1{,}89 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### 1.3.2.4. Năng lượng liên kết

*Năng lượng của một liên kết định vị là năng lượng được giải phóng khi liên kết hoá học được hình thành từ những nguyên tử cô lập.*

Đối với các phân tử đơn giản loại AB thì năng lượng liên kết và năng lượng làm đứt liên kết có trị số tuyệt đối bằng nhau vì phân tử AB chỉ có một liên kết.

Đối với các phân tử loại khác thì điều nói ở trên không đúng nữa. Thí dụ, phân tử metan $CH_4$ có bốn liên kết C–H hoàn toàn tương đương; năng lượng liên kết của chúng phải bằng nhau. Nhưng kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy năng lượng làm đứt liên kết thứ nhất bằng 426,8 $\text{kJ.mol}^{-1}$; năng lượng làm đứt các liên kết tiếp theo lần lượt bằng 347,3; 535,5; 334,7 $\text{kJ.mol}^{-1}$

Vì lí do trên, trong trường hợp chung, khi nói đến năng lượng liên kết chúng ta hiểu đó là *năng lượng liên kết trung bình*. Thí dụ, trị số tuyệt đối của năng lượng liên kết C–H bằng :

$$\frac{426{,}80 + 347{,}30 + 535{,}50 + 334{,}70}{4} = 411{,}00 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Năng lượng liên kết có cộng tính và hơn nữa, lại được bảo toàn khi ta chuyển từ một phân tử này sang một phân tử khác có cùng liên kết. Vì lí do này mà một khi biết được năng lượng liên kết của một số ít hệ ta có thể tính được năng lượng liên kết ở các hệ khác.

Năng lượng liên kết của liên kết A–B được kí hiệu là $E_{(A-B)}$ hay $\Delta H_{(A-B)}$ và được tính bằng jun đối với một mol liên kết.

Có thể tính được năng lượng liên kết bằng cách dùng các dữ kiện nhiệt hoá học.

*Bài tập 1.7*

Xác định năng lượng liên kết của liên kết H – Cl. Cho biết ở 298 K, 1 atm

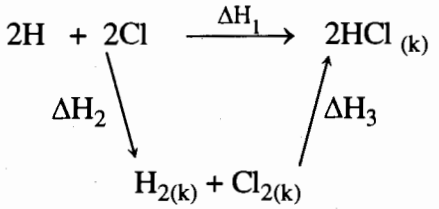
$\Delta H_{(H-H)} = -435{,}6\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta H_{(Cl-Cl)} = -243{,}4\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta H^{o}_{s,298(HCl_{(k)})} = -92{,}2\ kJ.mol^{-1}$

*Lời giải*

Chúng ta tưởng tượng một sơ đồ cho phép dùng các dữ kiện đã cho và áp dụng định luật Hess.




Theo định luật Hess :

$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

Nhưng : $\Delta H_1 = 2\Delta H_{(H-Cl)}$

$\Delta H_2 = \Delta H_{(H-H)} + \Delta H_{(Cl-Cl)} = -435{,}6 - 243{,}4 = -679\ kJ$

$\Delta H_3 = 2\,\Delta H_{s,298(HCl_{(k)})} = 2.(-92{,}2) = -184{,}40\ kJ$

Do đó : $2\Delta H_{(H-Cl)} = -679{,}00 - 184{,}40 = -863{,}4\ kJ$

$\Delta H_{(H-Cl)} = -431{,}7\ kJ.mol^{-1}$

*Bài tập 1.8*

Xác định năng lượng liên kết của liên kết C – H của metan. Cho biết ở 298K và 1 atm :

$$CH_{4(k)} + 2O_{2(k)} \longrightarrow CO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -890{,}35\ kJ$$

$$C_{\text{than chì}} + O_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{2\,(k)} \qquad \Delta H = -393{,}10 \text{ kJ}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -285{,}60 \text{ kJ}$$

$$C_{\text{than chì}} \longrightarrow C_{(k)} \qquad \Delta H = +719{,}65 \text{ kJ}$$

$\Delta H_{(H-H)} = -435{,}13 \text{ kJ.mol}^{-1}$

*Lời giải*

Sơ đồ mà chúng ta chọn cho phép tính ở đây là như sau :

$$\begin{array}{ccc} C_{(k)} + 4H_{(k)} + 2O_2 & \xrightarrow{\Delta H_1} & CH_{4(k)} + 2O_2 \\ \Delta H_2 \downarrow & & \uparrow \Delta H_4 \\ C_{\text{than chì}} + 2H_{2(k)} + 2O_{2(k)} & \xrightarrow{\Delta H_3} & CO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} \end{array}$$

Theo định luật Hess :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Vì $\Delta H_1 = 4\Delta H_{(C-H)}$

$$\Delta H_2 = \Delta H^o_{298(C_{(k)} \to C_{(\text{than chì})})} + 2\Delta H_{(H-H)} = -719{,}65 - 2.435{,}13 = -1589{,}91 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H^o_{s,298(CO_{2(k)})} + 2\Delta H^o_{s,298(H_2O_{(l)})} = -393{,}10 + 2(-285{,}60) = -964{,}3 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_4 = -\Delta H^o_{ch(CH_4)} = 890{,}35 \text{ kJ}$$

Do đó, $4\Delta H_{(C-H)} = -1663{,}86$ kJ ; $\Delta H_{(C-H)} = -415{,}96 \text{ kJ.mol}^{-1}$

*Bài tập 1.9*

Xác định năng lượng liên kết của liên kết C–H trong phân tử etan.

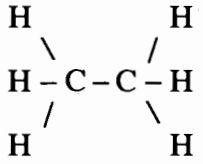
Cho biết ở 298K và 1 atm

$$C_2H_{6(k)} + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_{2(k)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -1559{,}8 \text{ kJ}$$

Các dữ kiện còn lại giống như ở bài tập trên.

*Lời giải*

Công thức cấu tạo của phân tử etan :



Lập sơ đồ và thực hiện phép tính giống như ở trên ta được :

$\Delta H_{(C-C)} + 6\Delta H_{(C-H)} = -2827,90$ kJ

Để tính được $\Delta H_{(C-C)}$ ta chấp nhận rằng năng lượng liên kết $\Delta H_{(C-H)}$ trong hai phân tử $CH_4$ và $C_2H_6$ là như nhau.

$\Delta H_{(C-C)} = -2827,90 - 6(-415,96) = -332,14$ kJ.mol$^{-1}$.

Năng lượng của một số liên kết được trình bày ở bảng 1.4.

***Bảng 1.4.* Năng lượng liên kết**

| kJ.mol$^{-1}$ | | kJ.mol$^{-1}$ | | kJ.mol$^{-1}$ | | kJ.mol$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H–H | –435,5 | C–Cl | –328,1 | C=C | –614,4 | O–F | –184,7 |
| H–C | –412,9 | C–Br | –275,4 | C≡C | –810,9 | O–Cl | –202,7 |
| H–Si | –294,3 | C–I | –239,9 | C–Si | –289,6 | S–S | –212,7 |
| H–N | –390,4 | Si–Si | –176,4 | C–N | –291,3 | F–F | –152,9 |
| H–P | –319,3 | Si–O | –368,6 | C=N | –614,4 | F–Cl | –253,3 |
| H–O | –462,3 | N–N | –160,5 | C≡N | –890,3 | Cl–Cl | –242,4 |
| H–S | –339 | N=N | –418 | C–O | –351,1 | Cl–Br | –218,6 |
| H–F | –562,6 | N≡N | –945,5 | C=O | –718,9 | Cl–I | –210,2 |
| H–Cl | –431,3 | N–F | –269,6 | C–S | –259,1 | Br–Br | –192,7 |
| H–Br | –365,7 | N–Cl | –199,4 | C=S | –476,5 | Br–I | –177,6 |
| H–I | –298,4 | P–P | – 214,4 | C– F | –484 | I – I | –150,9 |
| C–C | –347,3 | O–O | –138,8 | | | | |

Dùng các giá trị của năng lượng liên kết ta có thể tính được áng chừng hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học theo quy tắc sau đây :

*"Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học bằng tổng các năng lượng liên kết của các phân tử sản phẩm trừ đi tổng các năng lượng liên kết của các chất phản ứng."*

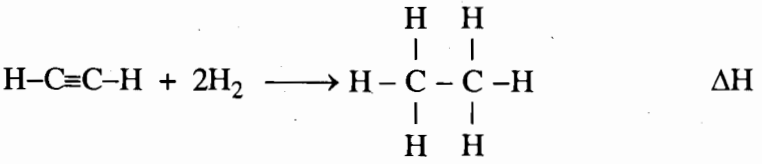
*Bài tập 1.10*

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng :

$$C_2H_{2(k)} + 2H_{2(k)} \longrightarrow C_2H_{6(k)}$$

Các giá trị của năng lượng liên kết được lấy từ bảng 1.4

*Lời giải*



$\Delta H$

$$\Delta H = \Delta H_{(C-C)} + 4\Delta H_{(C-H)} - \Delta H_{(C\equiv C)} - 2\Delta H_{(H-H)}$$

$$= -347,3 - 4.412,9 + 810,9 + 2.435,5 = -317,2 \text{ kJ}$$

Chú ý : Nếu tính $\Delta H$ bằng cách dùng entanpi sinh thì được kết quả : – 311,42 kJ, còn nếu tính bằng cách dùng entanpi cháy thì được kết quả : – 310,85 kJ.

**1.3.2.5. Năng lượng mạng lưới tinh thể ion**

Trong điều kiện bình thường, các hợp chất ion có cấu trúc tinh thể. Trong mạng lưới tinh thể ion không có ranh giới giữa các phân tử. Mỗi tinh thể được coi như một phân tử. Vì lí do đó, đối với loại hợp chất này, người ta ít dùng năng lượng liên kết mà dùng *năng lượng mạng lưới tinh thể*. Đây là *năng lượng được giải phóng khi một mol chất tinh thể được hình thành từ các ion ở thể khí.*

Không thể đo được trực tiếp năng lượng mạng lưới tinh thể bằng phương pháp thực nghiệm. Ở đây, chúng ta xét việc tìm đại lượng này bằng phương pháp tính nhiệt hoá học thông qua thí dụ của natri clorua.

Các dữ kiện thực nghiệm được dùng là :

$$\Delta H^o_{s(NaCl)} = -410,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^o_{\text{thăng hoa}(Na)} = 108,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{(Cl-Cl)} = -242,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta H_{(Na^+)} = 489 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Năng lượng ion hoá của Na)

$\Delta H_{(Cl^-)} = -367,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Ái lực electron của clo)

Phản ứng

$$Na_{(r)} + \frac{1}{2} Cl_{2(k)} \longrightarrow NaCl_{(r)}$$

theo hai con đường a (trực tiếp) và b (tưởng tượng) như ở sơ đồ dưới đây :

(a)

$$Na_{(r)} + \frac{1}{2} Cl_{2(k)} \xrightarrow{\Delta H^o_{s(NaCl)}} Na^+Cl^-$$

$\Delta H_1$ ↓ ↑ $\Delta H_3$ : năng lượng mạng lưới tinh thể NaCl

$$Na_{(k)} + Cl_{(k)} \xrightarrow{\Delta H_2} Na^+_{(k)} + Cl^-_{(k)}$$

(b)

Theo định luật Hess ta có :

$$\Delta H^o_{s(NaCl)} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Suy ra : $\Delta H_3 = \Delta H^o_{s(NaCl)} - \Delta H_1 - \Delta H_2$

$$= \Delta H^o_{s(NaCl)} - (\Delta H_{\text{thăng hoa(Na)}} - \frac{1}{2} \Delta H_{(Cl-Cl)}) - (\Delta H_{(Na^+)} + \Delta H_{(Cl^-)})$$

$$= -410,6 - 108,7 - \frac{1}{2} 242,4 - 489,0 + 367,8 = -761,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Phương pháp tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion dựa vào các dữ kiện thực nghiệm về năng lượng của các quá trình khác, được trình bày ở trên, do H.Born và F.Haber[1] đề xuất. Vì vậy, nó có tên là *phương pháp chu trình Born–Haber*.

Người ta cũng thường hay dùng chu trình Born–Haber hoặc các chu trình tương tự vào các mục đích khác. Nếu biết năng lượng mạng lưới tinh thể ion, đã được xác định bằng phương pháp khác, thì có thể dùng chu trình để tính một số số hạng năng lượng không thể xác định được bằng thực nghiệm. Thí dụ, từ chu trình Born – Haber của NaCN có thể tìm được $\Delta H^o_{s,(CN^-_{(k)})} = 29 \text{ kJ.mol}^{-1}$

## 1.3.3. SỰ PHỤ THUỘC CỦA HIỆU ỨNG NHIỆT VÀO NHIỆT ĐỘ VÀ ÁP SUẤT

Trong các phép tính gần đúng có thể chấp nhận rằng nhiệt độ và áp suất ảnh hưởng ít đến hiệu ứng nhiệt. Thí dụ, đối với phản ứng :

---

[1] Nhà hoá học Đức (giải thưởng Nobel 1918)

$$C_{\text{than chì}} + CO_{2(k)} \longrightarrow 2CO_{(k)}$$

$\Delta H^o_{500} = 173{,}64$ kJ, $\Delta H^o_{1500} ==165{,}27$ kJ, nghĩa là sự thay đổi nhiệt độ 1000°C chỉ làm thay đổi hiệu ứng nhiệt 8,57 kJ (khoảng 5%). Đối với phản ứng

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow NH_3$$

sự khác nhau về $\Delta H_P$ cũng chỉ chừng 5% khi áp suất thay đổi từ 1 atm đến 500 atm.

Trong các phép tính chính xác có thể bỏ qua ảnh hưởng của áp suất, vì những sự chênh lệch về áp suất thường là nhỏ. Nhưng phải để ý đến ảnh hưởng của nhiệt độ, vì những sự chênh lệch về nhiệt độ có thể rất lớn. Hơn nữa, đối với nhiều phản ứng hoá học, sự thay đổi của $\Delta H$ với nhiệt độ là rất đáng kể.

Xét phản ứng tổng quát sau đây diễn ra trong điều kiện đẳng áp :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \longrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2'$$

Biến thiên entanpi của phản ứng bằng

$$\Delta H = (\nu_1' \overline{H}_{A_1'} + \nu_2' \overline{H}_{A_2'}) - (\nu_1 \overline{H}_{A_1} + \nu_2 \overline{H}_{A_2})$$

$\overline{H_i}$ - entanpi mol của chất i.

Để biết sự phụ thuộc của entanpi của phản ứng theo nhiệt độ, ta lấy đạo hàm phương trình trên theo nhiệt độ.

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \left[\nu_1'\left(\frac{\partial \overline{H}_{A_1'}}{\partial T}\right)_P + \nu_2'\left(\frac{\partial \overline{H}_{A_2'}}{\partial T}\right)_P\right] - \left[\nu_1\left(\frac{\partial \overline{H}_{A_1}}{\partial T}\right)_P + \nu_2\left(\frac{\partial \overline{H}_{A_2}}{\partial T}\right)_P\right]$$

$$= (\nu_1' \overline{C}_{P,A_1'} + \nu_2' \overline{C}_{P,A_2'}) - (\nu_1 \overline{C}_{P,A_1} + \nu_2 \overline{C}_{P,A_2})$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \Delta C_P \qquad (1.23)$$

Phương trình (1.23) là phương trình Kirchhoff[1]. Nó cho thấy rằng, ở áp suất không đổi, hệ số nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P$ bằng hiệu của tổng các nhiệt dung mol của

[1] Nhà vật lí học Đức

các sản phẩm và các nhiệt dung mol của các chất phản ứng. Nếu $\sum\left(\nu\overline{C}_P\right)_{cuối} > \sum\left(\nu\overline{C}_P\right)_{đầu}$ thì $\Delta C_P > 0$ và entanpi của phản ứng biến thiên cùng chiều với nhiệt độ. Trong trường hợp ngược lại thì entanpi của phản ứng biến thiên ngược chiều với nhiệt độ.

Có thể tích phân phương trình (1.23) từ nhiệt độ $T_1$ đến nhiệt độ $T_2$ để có hệ thức giữa $\Delta H_{T_1}$ và $\Delta H_{T_2}$.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \qquad (1.24)$$

Đây là một dạng khác của phương trình Kirchhoff. Nó cho thấy, nếu biết giá trị $\Delta H$ của phản ứng ở một nhiệt độ và nhiệt dung mol của các chất có mặt trong phản ứng trong một khoảng nhiệt độ nào đó, thì có thể tính được $\Delta H$ ở những nhiệt độ khác.

*Bài tập 1.11.* Tính hiệu ứng nhiệt ở nhiệt độ 500 K và áp suất 1 atm của phản ứng.

$$2H_2 + CO \longrightarrow CH_3OH_{(k)}$$

Biết rằng :

1. $\Delta H^o_{s,298(CO)} = -110{,}5\ kJ.mol^{-1}$, $\Delta H^o_{s,298(CH_3OH_{(k)})} = -201{,}2\ kJ.mol^{-1}$

$\overline{C}_{P(H_2)} = 27{,}28 + 3{,}26.10^{-3}T + 0{,}502.10^5T^{-2}\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$\overline{C}_{P(CO)} = 28{,}41 + 4{,}10.10^{-3}T - 0{,}46.10^5T^{-2}\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

$\overline{C}_{P(CH_3OH_{(k)})} = 15{,}28 + 105{,}2.10^{-3}T - 3{,}104.10^{-5}.T^2\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

*Lời giải*

Từ các dữ kiện đã cho, ta tính được hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn của phản ứng : $\Delta H^o_{298} = -90700\ J$ và $\Delta C_P = -67{,}69 + 94{,}58.10^{-3}T - 31{,}04.10^{-6}T^2 - 0{,}544.10^5T^{-2}$

Thay $\Delta C_P$ vào (1.24) rồi lấy tích phân từ $T_1$ đến $T_2$ ta được :

$$\Delta H^o_{T_2} = \Delta H^o_{T_1} - 67{,}69(T_2 - T_1) + \frac{94{,}58.10^{-3}}{2}(T_2^2 - T_1^2) -$$
$$- \frac{31{,}04.10^{-6}}{3}(T_2^3 - T_1^3) + 0{,}544.10^5(T_2^{-1} - T_1^{-1})$$

Thay $\Delta H^o_{T_1} = \Delta H^o_{298} = -90700J$, $T_1=298$ và $T_2=500$ vào phương trình trên ta được

$$\Delta H^o_{500} = -97,75kJ$$

## BÀI TẬP

**1.1.** Tính công thực hiện trong các quá trình sau đây :

1. 100 g nước bay hơi ở 100 °C và 1 atm.

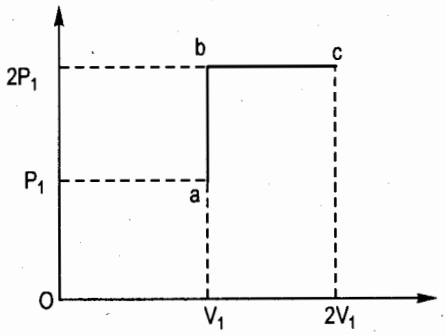
2. 0,1 mol $K_2CO_3$ bị phân huỷ bởi axit HCl ở 1bar và 273 K.

3. 2 mol $NaN_3$ bị phân huỷ cho Na và $N_2$ ở 1 bar và 298 K.

4. 1,2 mol $C_2H_4$ tác dụng với 1,2 mol $H_2$ ở 2 bar và 300 K

*Đáp số : 1.–17,23 kJ; 2. –0,227 kJ; 3. –7,434 kJ; 4. 2,993 kJ.*

**1.2.** Tính công, nhiệt, độ biến thiên nội năng và độ biến thiên entanpi trong quá trình abc (xem hình vẽ ở dưới) được thực hiện bởi 1 kmol khí lí tưởng.




*Đ.S.* $W = 2P_1V_1$; $Q = \left(\frac{3C_v}{R} + 2\right)P_1V_1$; $\Delta U = \frac{3C_v}{R}P_1V_1$; $\Delta H = \left(\frac{3C_v}{R} + 3\right)P_1V_1$

**1.3.** Tính nhiệt, công, độ biến thiên nội năng và độ biến thiên entanpi khi cho hoá hơi 6 g toluen ở 383 K (nhiệt độ sôi của toluen) và 1 atm. Nhiệt hoá hơi của toluen là 33,6 $kJ.mol^{-1}$. Chấp nhận hơi toluen là khí lí tưởng và thể tích của chất lỏng nhỏ, không đáng kể so với thể tích hơi.

*Đáp số : $Q_P = \Delta H = 2,19$ kJ; $W = -0,203$ kJ; $\Delta U = 1,987$ kJ*

**1.4.** Cho 100 g $CO_2$ ở 0°C và $1,013.10^5 N.m^{-2}$. Xác định nhiệt, công, biến thiên nội năng, biến thiên entanpi trong những quá trình sau đây được tiến hành thuận nghịch nhiệt động.

1. Dãn đẳng nhiệt đến thể tích 0,2 $m^3$;

2. Dãn đẳng áp đến thể tích 0,2 $m^3$;

3. Nén đoạn nhiệt đến áp suất gấp đôi lúc đầu;

4. Nấu nóng đẳng tích tới áp suất gấp đôi lúc đầu.

Chấp nhận rằng $CO_2$ là khí lí tưởng và nhiệt dung đẳng áp của nó không đổi trong điều kiện khảo sát và bằng 37,1 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

*Đáp số 1. $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $W = -7,07$ kJ; $Q = 7,07$ kJ.*

*2. $\Delta U = 52,4$ kJ; $\Delta H = 67,4$ kJ; $Q = 67,4$ kJ; $W = -15,0$ kJ.*

*3. $Q = 0$; $W = \Delta U = 2,97$ kJ; $\Delta H = 3,83$ kJ*

*4. $W = 0$ ; $Q_V = \Delta U = 17,9$ kJ ; $\Delta H = 23,1$ kJ.*

**1.5.** 1. So sánh $\Delta H$, $\Delta U$ của các phản ứng :

$$C_nH_{2n} + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$$

2. Khi đốt cháy hoàn toàn hai anome $\alpha$ và $\beta$ của D. glucozơ mỗi thứ 1 mol ở áp suất không đổi, người ta đo được hiệu ứng nhiệt của các phản ứng ở 500K lần lượt bằng −2799,0 kJ và −2805,1 kJ.

a) Tính $\Delta U$ đối với mỗi phản ứng.

b) Trong hai dạng glucozơ, dạng nào bền hơn ?

*Đáp số. 2) a) −2824 kJ; −2830 kJ. b) α-glucozơ.*

**1.6.** 1. Thế nào là entanpi sinh của đơn chất ? Tính entanpi sinh tiêu chuẩn của ozon, kim cương và dự đoán hoạt tính hoá học của chúng từ các dữ kiện sau đây :

$C_{\text{than chì}} + O_{2(k)} \longrightarrow CO_{2(k)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -393,14$ kJ

$C_{\text{kim cương}} + O_{2(k)} \longrightarrow CO_{2(k)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -395,03$ kJ

$3As_2O_{3\,(r)} + 3O_{2(k)} \longrightarrow 3As_2O_{5(r)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -811,34$ kJ

$3As_2O_{3\,(r)} + 2O_{3\,(k)} \longrightarrow 3As_2O_{5\,(r)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -1090,98$ kJ

2. Từ kết quả thu được ở trên và các dữ kiện sau : $\Delta H_{(O-O)}$ (tính từ $O_2$) = – 493,24 kJ.mol$^{-1}$ và $\Delta H_{(O-O)}$ (tính từ $H_2O_2$) = –137,94 kJ, hãy chứng minh rằng không thể gán cho phân tử $O_3$ cấu trúc vòng kín.

*Đáp số : 1.* $\Delta H^o_{s,298\ (kim\ cương)} = 1,89\ kJ.mol^{-1}$; $\Delta H^o_{s,298(O_{3(k)})} = 141,70\ kJ.mol^{-1}$

**1.7.** Entanpi sinh tiêu chuẩn của $CH_{4(k)}$ và $C_2H_{6\ (k)}$ lần lượt bằng –74,80 và – 84,60 kJ.mol$^{-1}$. Tính entanpi sinh tiêu chuẩn của $C_4H_{10\ (k)}$. Biện luận về kết quả thu được.

Cho biết : entanpi thăng hoa của than chì và năng lượng liên kết $\Delta H_{(H-H)}$ lần lượt bằng 710,6 và – 431,65 kJ.mol$^{-1}$.

*Đáp số : –104,33 kJ.mol$^{-1}$*

**1.8.** Tính hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn của các phản ứng sau đây :

1. $Fe_2O_{3\ (r)} + 2Al_{(r)} \longrightarrow 2Fe_{(r)} + Al_2O_{3\ (r)}$

Cho biết $\Delta H^o_{s,298(Fe_2O_{3(r)})} = -822,2$ kJ.mol$^{-1}$, $\Delta H^o_{s,298(Al_2O_{3(r)})} = -1676$ kJ.mol$^{-1}$

2. $S_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} \longrightarrow SO_{3(k)}$

Cho biết $S_{(r)} + O_{2(k)} \longrightarrow SO_{2(k)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -296,6$ kJ

$2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \longrightarrow 2SO_{3(k)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -195,96$ kJ

Từ kết quả thu được và khả năng diễn biến thực tế của hai phản ứng trên có thể rút ra kết luận gì ?

*Đáp số : – 853,8 kJ ; – 394,58 kJ.*

**1.9.** 1. Tính hiệu ứng nhiệt đẳng tích tiêu chuẩn của các phản ứng sau đây ở 25 °C

a) $Fe_2O_{3(r)} + 3CO_{(k)} \longrightarrow 2Fe_{(r)} + 3CO_{2(k)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = 28,17$ kJ

b) $C_{\text{than chì}} + O_{2(k)} \longrightarrow CO_{2(k)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -393,1$ kJ

c) $Zn_{(r)} + S_{(r)} \longrightarrow ZnS_{(r)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -202,9$ kJ

d) $2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \longrightarrow 2SO_{3(k)}$ $\quad \Delta H^o_{298} = -195,96$ kJ

2. Khi cho 32,69 g Zn tác dụng với dung dịch $H_2SO_4$ loãng, dư trong bom nhiệt lượng kế ở 25 °C, người ta thấy có thoát ra một nhiệt lượng là 71,48 kJ. Tính hiệu ứng nhiệt đẳng áp của phản ứng ở nhiệt độ đó. Cho biết Zn = 65,38.

*Đáp số : 1. Ba trường hợp a, b, c : $\Delta U = \Delta H$; trường hợp d : 193,5 kJ ; 2.–140,5 kJ.*

**1.10.** Tính $\Delta H^o$ của phản ứng tổng hợp một mol adenin $C_5H_5N_5$ rắn từ năm mol axit HCN khí.

Cho biết : $\Delta H^o_{s(CH_{4(k)})} = -74{,}8\ kJ.mol^{-1}$ ; $\Delta H^o_{s(NH_{3(k)})} = -46{,}1\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta H^o_{s(adenin(r))} = 91{,}1\ kJ.mol^{-1}$

và $CH_{4\,(k)} + NH_{3\,(k)} \longrightarrow HCN_{(k)} + 3H_{2\,(k)}$ $\Delta H^o = 251{,}2\ kJ.mol^{-1}$

*Đáp số : $\Delta H^o = -560{,}4\ kJ.mol^{-1}$*

**1.11.** Tính nhiệt thoát ra khi tổng hợp 17 kg $NH_3$ ở 1000 K. Cho biết

$\Delta H^o_{s,298(NH_{3(k)})} = -46{,}2\ kJ.mol^{-1}$

$C_{P(NH_{3(k)})} = 24.7 + 37{,}48.10^{-3}\,T$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$

$C_{P(N_{2(k)})} = 27{,}8 + 4{,}184.10^{-3}\,T$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$

$C_{P(H_{2(k)})} = 28{,}6 + 1{,}17.10^{-3}\,T$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$

*Đáp số : Q = –53337 kJ*

**1.12.** Tính năng lượng mạng lưới tinh thể $BaCl_2$ từ hai tổ hợp dữ kiện sau đây :

1. Entanpi sinh của $BaCl_2$ tinh thể : $-859{,}41\ kJ.mol^{-1}$

1) Entanpi phân li của $Cl_2$ : $238{,}26\ kJ.mol^{-1}$

Entanpi thăng hoa của Ba : $192{,}28\ kJ.mol^{-1}$

Năng lượng ion hoá thứ 1 của Ba : $500{,}76\ kJ.mol^{-1}$

Năng lượng ion hoá thứ 2 của Ba : $961{,}40\ kJ.mol^{-1}$

Ái lực electron của Cl : $-363{,}66\ kJ.mol^{-1}$

2) Hiệu ứng nhiệt của quá trình hoà tan 1 mol $BaCl_2$ vào $\infty H_2O$ : $-10{,}16\ kJ.mol^{-1}$.

Nhiệt hiđrat hoá ion $Ba^{2+}$ : $-1344\ kJ.mol^{-1}$.

Nhiệt hiđrat hoá ion $Cl^-$ : $-363\ kJ.mol^{-1}$.

Trong các kết quả thu được, kết quả nào đáng tin cậy hơn.

*Đáp số : $-2025\ kJ.mol^{-1}$ ; $-2059{,}78\ kJ.mol^{-1}$.*

Chương 2

# NGUYÊN LÍ THỨ HAI VÀ NGUYÊN LÍ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Chúng ta đã nghiên cứu nguyên lí thứ nhất của Nhiệt động lực học. Tất cả các quá trình vĩ mô xảy ra trong tự nhiên đều phải tuân theo nguyên lí này. Tuy nhiên, một quá trình vĩ mô tưởng tượng thoả mãn nguyên lí I có thể vẫn không xảy ra trong thực tế. Sau đây là hai thí dụ :

**1.** Xét một hệ cô lập gồm hai vật có nhiệt độ khác nhau đặt tiếp xúc với nhau. Theo nguyên lí I thì nhiệt lượng mà một vật toả ra bằng nhiệt lượng mà vật kia thu vào. Nói một cách khác, cả hai quá trình : Nhiệt truyền từ vật nóng sang vật lạnh hoặc nhiệt truyền từ vật lạnh sang vật nóng đều thoả mãn nguyên lí I. Tuy nhiên, trong thực tế chỉ có một quá trình xảy ra. Đó là quá trình nhiệt truyền từ vật nóng sang vật lạnh.

**2.** Khi cho một mẩu natri vào một lượng dư nước thì phản ứng sau đây sẽ xảy ra ngay tức khắc và đến cùng :

$$Na + H_2O \longrightarrow Na^+ + OH^- + \frac{1}{2}H_2 \uparrow$$

Phản ứng toả nhiệt và năng lượng thoát ra được môi trường ngoài hấp thụ. Phản ứng ngược lại, trong đó, hệ tự hấp thụ năng lượng của môi trường ngoài để tái tạo lại natri và nước từ xút và hiđro không bao giờ xảy ra mặc dầu nó không vi phạm nguyên lí I.

Trong tự nhiên có rất nhiều quá trình vật lí và hoá học, có thể tự xảy ra theo một chiều xác định mà không thể xảy ra theo chiều ngược lại nếu không có tác động từ bên ngoài, giống như hai quá trình ở trên.

Như vậy, hiển nhiên là nếu chỉ dựa vào nguyên lí I thì chúng ta không thể biết được chiều tự diễn biến của một quá trình. Nguyên lí thứ hai của Nhiệt động lực học, được gọi tắt là nguyên lí II, sẽ cho phép giải quyết vấn đề này

## 2.1. NGUYÊN LÍ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

### 2.1.1. ĐỘNG CƠ NHIỆT

Nguyên lí II liên quan chặt chẽ với việc nghiên cứu chế tạo các động cơ nhiệt. Vì lẽ đó, trước khi nghiên cứu nguyên lí II chúng ta xem xét một số điểm chính về vấn đề này.

Động cơ nhiệt là một máy biến đổi nhiệt năng thành công cơ học. Nguồn nhiệt năng là nhiên liệu hoá học hay nhiên liệu hạt nhân. Các động cơ đốt trong và các động cơ đốt ngoài là các động cơ nhiệt.

Trong các động cơ nhiệt, chất vận chuyển (hơi nước, khí cháy ...) biến nhiệt thành công được gọi là *tác nhân* hay *vật sinh công*, các vật trao đổi nhiệt với tác nhân được gọi là *nguồn nhiệt* (lò đốt, bình ngưng ... ). Nguồn nhiệt được coi là đủ lớn để khi trao đổi nhiệt với tác nhân, nhiệt độ của nguồn là không đổi. Các động cơ nhiệt hoạt động với hai nguồn nhiệt. Nguồn nhiệt có nhiệt độ cao hơn là *nguồn nóng*, còn nguồn nhiệt có nhiệt độ thấp hơn là *nguồn lạnh*.

Vì động cơ hoạt động tuần hoàn nên tác nhân trong máy biến đổi trạng thái theo các chu trình.

Nếu sau khi tác nhân thực hiện một chu trình, nó nhận nhiệt lượng $Q_1$ của nguồn nóng (nhiệt độ $T_1$), nhường nhiệt lượng $Q_2$ cho nguồn lạnh (nhiệt độ $T_2$) và sinh công W thì tỉ số :

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \tag{2.1}$$

được gọi là hiệu suất của động cơ nhiệt.

Mặt khác, theo nguyên lí I trong một chu trình, độ biến thiên nội năng của tác nhân bằng không.

$$\Delta U = -W + Q_1 - Q_2 = 0$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

Do đó, biểu thức của hiệu suất của động cơ nhiệt còn có dạng

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \tag{2.2}$$

## 2.1.2. PHÁT BIỂU NGUYÊN LÍ II

Cũng như nguyên lí I, nguyên lí II là một định đề được thiết lập dựa trên các tài liệu thực nghiệm mà loài người đã tích luỹ được. Tính đúng đắn của nguyên lí được chứng minh ở chỗ những tính chất của các hệ nhiệt động hoàn toàn không mâu thuẫn với nguyên lí đó và cũng không mâu thuẫn với bất cứ một hệ quả nào được suy ra từ nguyên lí ấy.

Nguyên lí II được phát biểu dưới nhiều dạng khác nhau. Tất cả các dạng về thực chất đều tương đương. Sau đây là hai cách phát biểu kinh điển.

*Cách phát biểu thứ nhất*

*"Nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng"*

Cách phát biểu này do Clausius[1] đề xuất nên cũng được gọi là cách phát biểu Clausius hay định đề Clausius.

Cần phải hiểu đầy đủ cách phát biểu trên như sau :

Không thể có quá trình mà kết quả duy nhất chỉ là chuyển nhiệt từ vật có nhiệt độ thấp sang vật có nhiệt độ cao ; hoặc nhiệt không thể chuyển từ vật lạnh sang vật nóng nếu đồng thời không diễn ra một quá trình đền bù nào khác.

*Cách phát biểu thứ hai*

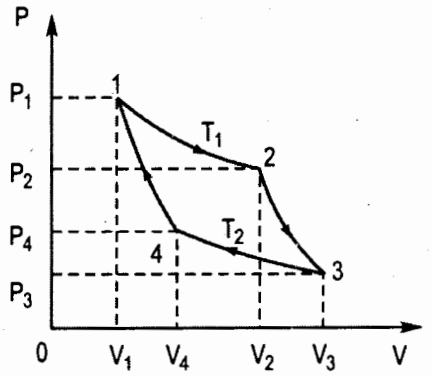
*"Không thể chế tạo được một động cơ làm việc theo chu trình, lấy nhiệt từ một nguồn và biến hoàn toàn thành công (động cơ vĩnh cửu loại hai)".*

Cách phát biểu này do Thomson[2] đề xuất nên còn được gọi là cách phát biểu của Thomson hay định đề Thomson.

Để có được biểu thức toán học của nguyên lí II, chúng ta phải khảo sát sự hoạt động của động cơ nhiệt. Mọi động cơ nhiệt đều hoạt động theo chu trình. Chúng ta khảo sát chu trình nhiệt động cơ bản hay chu trình Carnot với tác nhân là khí lí tưởng.

## 2.1.3. CHU TRÌNH CARNOT

Chu trình do S. Carnot[3] đề xuất là một chu trình thuận nghịch lí tưởng được thực hiện trong động cơ nhiệt (h.2.1). Nó gồm bốn quá trình thuận nghịch.



**Hình 2.1**

1. Quá trình dãn đẳng nhiệt 1-2 ; tác nhân nhận nhiệt lượng $Q_1$ của nguồn nóng nhiệt độ $T_1$ và sinh công ;

2. Quá trình dãn đoạn nhiệt 2-3 : Tác nhân sinh công và nhiệt độ của nó giảm xuống đến nhiệt độ $T_2$ của nguồn lạnh ;

---

[1] Nhà vật lí học người Đức.

[2] Nhà vật lí học người Anh, giải thưởng Nobel 1906.

[3] Nhà vật lí học người Pháp.

3. Quá trình nén đẳng nhiệt 3-4 : Tác nhân nhận công và toả nhiệt $Q_2$ cho nguồn lạnh nhiệt độ $T_2$ ;

4. Quá trình nén đoạn nhiệt 4.1 : Tác nhân nhận công và trở lại trạng thái ban đầu.

Kết quả là, sau khi thực hiện một chu trình tác nhân nhận nhiệt lượng $Q_1$ của nguồn nóng, nhả nhiệt lượng $Q_2$ cho nguồn lạnh và sinh công W. Giá trị của W bằng diện tích của chu trình.

Hiệu suất của chu trình là : $\eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$

Giả sử động cơ làm việc không có ma sát, không mất nhiệt vì bức xạ và tác nhân sinh công là một mol khí lí tưởng. Ta có :

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln \dfrac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \dfrac{V_2}{V_1}} \tag{2.3}$$

Hai trạng thái 1 và 4 ở trên một đường đoạn nhiệt nên :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \tag{2.4}$$

Hai trạng thái 2 và 3 cũng ở trên một đường đoạn nhiệt nên :

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \tag{2.5}$$

Chia (2.5) cho (2.4) ta được :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Thay kết quả này vào (2.3) ta được :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{2.6}$$

Như vậy, hiệu suất của chu trình Carnot với tác nhân là khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của nguồn nóng và nguồn lạnh.

## 2.1.4. ĐỊNH LÍ CARNOT

### 2.1.4.1. Phát biểu định lí Carnot

a) Hiệu suất của mọi động cơ nhiệt, tác nhân bất kì, chạy theo chu trình Carnot với cùng nguồn nóng và nguồn lạnh, đều bằng nhau và không phụ thuộc vào tác nhân cũng như cách chế tạo máy.

b) Hiệu suất của các động cơ nhiệt thực (không thuận nghịch), thì nhỏ hơn hiệu suất của động cơ thuận nghịch.

### 2.1.4.2. Chứng minh định lí Carnot

a) Chứng minh $\eta_I = \eta_{II}$. Xét hai động cơ thuận nghịch I và II chạy theo chu trình Carnot với cùng nguồn nóng $T_1$ và nguồn lạnh $T_2$. Giả sử hiệu suất của chúng là $\eta_I$ và $\eta_{II}$. Chúng ta sẽ chứng minh rằng nếu $\eta_I \neq \eta_{II}$ thì điều đó trái với nguyên lí II.

Trường hợp $\eta_I > \eta_{II}$. Cho các động cơ nhận ở nguồn nóng cùng một nhiệt lượng $Q_1$; Chúng sẽ nhả cho nguồn lạnh những nhiệt lượng lần lượt bằng $Q_{2I}$ và $Q_{2II}$, đồng thời sinh các công $W_I$ và $W_{II}$.

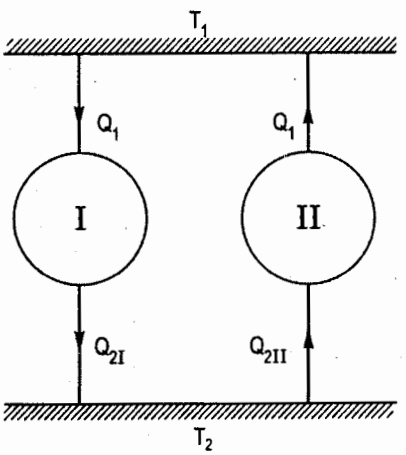
$$\eta_I = 1 - \frac{Q_{2I}}{Q_1} = \frac{W_I}{Q_1}$$

$$\eta_{II} = 1 - \frac{Q_{2II}}{Q_1} = \frac{W_{II}}{Q_1}$$

Vì $\eta_I > \eta_{II}$ nên $Q_{2I} < Q_{2II}$ và $W_I > W_{II}$

Nếu ta ghép hai động cơ với nhau và cho động cơ II chạy theo chiều ngược (hình.2.2) thì động cơ này sẽ nhận công $W_{II}$ (từ động cơ I), nhận nhiệt lượng $Q_{2II}$ từ nguồn lạnh và nhả nhiệt lượng $Q_1$ cho nguồn nóng.

Như thế, hệ này đã nhận nhiệt lượng $Q_{2II} - Q_{2I}$ của một nguồn (nguồn lạnh $T_1$) và sinh công $W_1 - W_2$. Điều này mâu thuẫn với nguyên lí II.



Hình 2.2

Trường hợp $\eta_I < \eta_{II}$. Trong trường hợp này ta vẫn ghép hai động cơ với nhau, nhưng cho động cơ I chạy theo chiều ngược. Bằng cách lập luận tương tự như ở trên ta sẽ thấy giả thiết này là sai.

Kết luận $\eta_I = \eta_{II}$.

b) Chứng minh $\eta_{ktn} < \eta_{tn}$. Với động cơ không thuận nghịch, trong đó có các quá trình không thuận nghịch như biến công thành nhiệt, truyền nhiệt từ nóng sang lạnh ... thì công sinh ra giảm đi, nghĩa là :

$$\eta_{ktn} < \eta_{tn}$$

Phối hợp các kết quả đã chứng minh được ta có :

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{2.7}$$

Dấu = ứng với động cơ thuận nghịch.

Dấu < ứng với động cơ không thuận nghịch.

## 2.1.5. ENTROPI. CHIỀU HƯỚNG VÀ GIỚI HẠN CỦA BIẾN ĐỔI TRONG HỆ CÔ LẬP

Nguyên lí I gắn với một hàm trạng thái là nội năng. Nguyên lí II cũng gắn với một hàm trạng thái là *entropi*. Để có thể có khái niệm về entropi ta xét việc mở rộng định lí Carnot cho các chu trình thuận nghịch bất kì tiếp xúc với nhiều nguồn nhiệt $T_1$, $T_2$, $T_3$... $T_i$. Trong trường hợp tổng quát này, để tránh khỏi phải phân biệt nguồn nóng, nguồn lạnh ta lại dùng quy ước về dấu của nhiệt động lực học, nghĩa là kí hiệu $Q_i$ là nhiệt mà hệ nhận được từ nguồn $T_i$ ; Nếu $Q_i<0$ thì đó là nhiệt lượng nhả ra cho nguồn lạnh.

Với quy ước như vậy (2.7) trở thành :

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

hay

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_1} \leq 0 \tag{2.8}$$

Trong trường hợp tổng quát (2.8) được viết dưới dạng một tổng :

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \tag{2.9}$$

Nếu số nguồn tăng lên rất lớn, thì nhiệt lượng $Q_i$ trở nên rất nhỏ so với tổng năng lượng mà hệ nhận được trong một chu trình và ta có thể viết nó thành $\delta Q_i$ và tổng (2.9) trở thành một phép tích phân dọc theo chu trình :

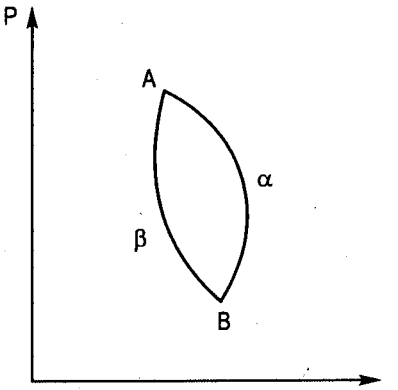
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{2.10}$$

Tích phân $\oint \frac{\delta Q}{T}$ được gọi là tích phân clausius, còn (2.10) được gọi là bất đẳng thức Clausius.

Xét một chu trình thuận nghịch AαBβA (hình 2.3), ta có :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{A\alpha B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B\beta A} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

hay $$\int_{A\alpha B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A\beta B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T}$$



Hình 2.3

Như vậy, đại lượng $\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T}$ không phụ thuộc vào đường diễn biến của hệ từ A đến B mà chỉ phụ thuộc trạng thái đầu A và trạng thái cuối B, và ta có thể viết :

$$\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A = \Delta S \tag{2.11}$$

S là một hàm trạng thái của hệ, đó là hàm entropi. Nó được định nghĩa từ hệ thức :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} \tag{2.12}$$

Đơn vị đo entropi là $J.K^{-1}$

Bây giờ ta xét một chu trình không thuận nghịch Aα'Bβ'A, gồm một biến đổi không thuận nghịch Aα'B và một biến đổi thuận nghịch Bβ'A. Ta có :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{A\alpha' B} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} + \int_{B\beta' A} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} < 0$$

Vì biến đổi Bβ'A là thuận nghịch nên ta có thể viết :

$$\int_{A\alpha' B} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} + \int_{A\beta' B} \left(-\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} < 0$$

$$\int_{A\alpha'B}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} < \int\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} = \Delta S$$

hay $$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} \qquad (2.13)$$

Kết hợp hai hệ thức (2.12) và 2.13) ta được :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \qquad (2.14)$$

Dấu "=" ứng với biến đổi thuận nghịch, dấu ">" ứng với biến đổi không thuận nghịch.

Các hệ thức (2.10) và (2.14) là các biểu thức định lượng tổng quát của nguyên lí II đối với một quá trình bất kì.

Đối với hệ cô lập $\delta Q = 0$ và (2.14) trở thành :

$$dS \geq 0 \qquad (2.15)$$

Như vậy, trong một hệ cô lập nếu biến đổi là thuận nghịch thì $dS = 0$, còn nếu biến đổi là không thuận nghich hay tự xảy ra thì $dS > 0$. Nói một cách khác, mỗi biến đổi tự xảy ra đều có kèm theo sự tăng entropi. Biến đổi tự diễn ra cho đến khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng mà ở đó entropi đạt được giá trị cực đại. Khi có cân bằng bền ta phải có :

$$dS = 0$$

và $$d^2S < 0 \qquad (2.16)$$

Cần chú ý rằng kết luận trên chỉ đúng cho những hệ cô lập, nghĩa là những hệ có U và V không đổi hoặc những hệ có H và P cố định.

Trong những điều kiện tồn tại khác của hệ, chiều tự diễn ra của biến đổi và giới hạn của sự tự diễn biến (trạng thái cân bằng) không xác định bằng biến thiên của hàm entropi mà bằng biến thiên của những hàm số nhiệt động khác.

### 2.1.6. TÍNH BIẾN THIÊN ENTROPI

Nếu trong hệ chỉ có các biến đổi thuận nghịch, việc tính entropi được dựa vào hệ thức :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{tn}}{T}$$

Nếu trong hệ có các biến đổi không thuận nghịch thì phương pháp trên không dùng được nữa. Khi đó, ta phải tưởng tượng ra một tập hợp những biến đổi thuận nghịch, đảm

bảo đưa hệ từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối đã cho rồi tính $\Delta S$ của mỗi biến đổi thuận nghịch đó. Tổng $\Delta S$ của tập hợp những biến đổi thuận nghịch này chính là độ biến thiên entropi cần tìm. Chúng ta sẽ xem xét cụ thể vấn đề này qua một số bài tập sau đây.

*Bài tập 2.1*

Tính biến thiên entropi :

1) Khi làm đông đặc 1 mol Hg. Nhiệt độ nóng chảy của Hg là 234 K và entanpi nóng chảy của nó bằng 2,295 $kJ.mol^{-1}$.

2) Khi làm nóng chảy 1 mol nước đá. Nhiệt độ nóng chảy của nước đá là 273 K và entanpi nóng chảy của nó bằng 6,019 $kJ.mol^{-1}$.

3) Khi hoá hơi ete ở áp suất khí quyển. Nhiệt độ sôi của ete là 35 $^{o}C$ và entanpi hoá hơi của nó bằng 27,17 $kJ.mol^{-1}$.

*Lời giải*

Những biến đổi trạng thái của Hg, nước đá, ete đều là những biến đổi đẳng nhiệt thuận nghịch. Nhiệt chuyển trạng thái là cố định. Do đó,

Trong trường hợp 1 :

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{đđ}}{T_{đđ}} = \frac{-\Delta H_{nch}}{T_{nch}} = \frac{-2295}{234} = -9,81 J.mol^{-1}.K^{-1} = -9,81 đve^{1}.$$

Trong trường hợp 2 : $\Delta S = \frac{\Delta H_{nch}}{T_{nch}} = \frac{6019}{273} = 22,05 J.mol^{-1}.K^{-1} = 22,05 đve.$

Trong trường hợp 3 : $\Delta S = \frac{\Delta H_{hh}}{T_s} = \frac{27170}{308} = 88,21 J.mol^{-1}.K^{-1} = 88,21 đve.$

*Bài tập 2.2*

Tính độ biến thiên entropi khi 1 mol CO được nấu nóng đẳng áp từ 100 K đến 200 K. Trong khoảng nhiệt độ này $\overline{C}_{P(CO)} = 29,26 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

*Lời giải* : Có thể thực hiện sự nấu nóng n mol chất một cách thuận nghịch :

---

[1] 1 đve = 1 đơn vị entropi = $1J.K^{-1}$. Đơn vị này không có tên riêng.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{tn}}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_P dT}{T}$$

ở trường hợp này n = 1, $\bar{C}_P$ = const.

$$\Delta S = \bar{C}_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \bar{C}_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = 29,26.\ln \frac{200}{100} = 20,28\, J.mol^{-1}K^{-1}.$$

*Bài tập 2.3*. Tính biến thiên entropi của quá trình chuyển 2 g $H_2O_{(l)}$ thành hơi khi thay đổi nhiệt độ từ 0 °C đến 150 °C ở áp suất $1,013.10^5$.N.m$^{-2}$ nếu nhiệt hoá hơi của $H_2O$ là 2,255 kJ.g$^{-1}$, nhiệt dung mol đẳng áp của nước lỏng là 75,30 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ và của hơi nước là :

$C_P = 30,13 + 11,3.10^{-3}T$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$.

*Lời giải :*

Quá trình nghiên cứu là không thuận nghịch. Ta tưởng tượng chia quá trình này thành ba chặng, mỗi chặng đều có thể được thực hiện một cách thuận nghịch.

1) Nấu nóng nước lỏng từ 0 °C đến 100 °C ;

2) Chuyển nước lỏng thành hơi ở 100 °C ;

3) Nấu nóng hơi nước từ 100 °C đến 150 °C.

Biến thiên entropi ở mỗi chặng được tính giống như ở hai bài tập trước. Kết quả là : $\Delta S_1 = 2,61$ J.K$^{-1}$ ; $\Delta S_2 = 12,09$ J.K$^{-1}$; $\Delta S_3 = 0,49$ J.K$^{-1}$ và biến thiên entropi ở quá trình này là :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 15,19\, J.K^{-1}$$

*Bài tập 2.4*

Tính biến thiên entropi trong quá trình trộn đẳng nhiệt 1kmol $N_2$ và 1kmol $O_2$ có áp suất như nhau nếu cả hai khí đều được coi như khí lí tưởng.

*Lời giải*

Hai khí có cùng nhiệt độ và áp suất nên có cùng thể tích. Sự pha trộn dẫn tới sự tăng thể tích mỗi khí lên 2 lần. Mỗi khí coi như đã giãn đẳng nhiệt từ thể tích $V_1$ đến thể tích $V_2 = 2V_1$. Có thể thực hiện những biến đổi này một cách thuận nghịch và :

$$\Delta S = \frac{Q_{tn}}{T}$$

Vì đây là sự giãn đẳng nhiệt thuận nghịch của các khí lí tưởng, nên :

$Q_{tn} = -W_{tn} = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$ (xem bài tập (1.2)).

Do đó : $\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

Như vậy :

$\Delta S_{N_2} = \Delta S_{O_2} = 1000.8,314.\ln 2$

và biến thiên $\Delta S$ của quá trình là :

$\Delta S = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{O_2} = 2.1000.8,314.\ln 2 = 11526\ J.K^{-1}$.

Từ những kết quả tính ở trên chúng ta thấy : những biến đổi nào làm tăng mức độ hỗn độn của hệ (sự nóng chảy, sự hoá hơi, sự tăng nhiệt độ, sự tăng thể tích của khí) cũng đồng thời làm tăng entropi. Những biến đổi làm giảm mức độ hỗn độn của hệ (sự đông đặc) cũng làm giảm entropi ($\Delta S < 0$).

## 2.2. NGUYÊN LÍ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC TÍNH ENTROPI TUYỆT ĐỐI CỦA MỘT CHẤT

### 2.2.1. NGUYÊN LÍ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Trong mục trước, chúng ta đã xem xét phương pháp tính biến thiên entropi của một hệ giữa hai trạng thái. Để tính được entropi tuyệt đối của một chất cần phải dựa thêm vào nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học (gọi tắt là nguyên lí III).

Nguyên lí III được phát biểu như sau :

"*Entropi* của một *tinh thể hoàn chỉnh* của tất cả *các đơn chất hay hợp chất đều bằng không ở không độ tuyệt đối*".

### 2.2.2. CÁCH TÍNH ENTROPI TUYỆT ĐỐI CỦA MỘT CHẤT

Cách tính entropi tuyệt đối của một chất dựa vào hai biểu thức sau đây :

$$S - S_o = \int_0^T \frac{\delta Q_{tn}}{T} \text{ và } S_o = 0$$

Thí dụ, entropi tuyệt đối của hơi nước ở nhiệt độ T >100 °C được tính như sau :

0K----------273 K----------373 K----------T

nấu nóng nước đá  nấu nóng nước  nấu nóng hơi nước

$$S_T = \int_0^{273K} \frac{C_{P(\text{nước đá})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{273}^{373} \frac{C_{P(\text{nước lỏng})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{hh}}{T_{hh}} + \int_{373}^{T} \frac{C_{P(\text{hơi nước})}}{T} dT$$

$T_{nc}$ và $T_{hh}$ là nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ hoá hơi của chất ; $\Delta H_{nc}$ và $\Delta H_{hh}$ là entanpi nóng chảy và entanpi hoá hơi của chất.

Thông thường, người ta chọn điều kiện tính là nhiệt độ bằng 298,15K, áp suất bằng 101,325 kPa và lượng chất là 1 mol. Khi đó, entropi tuyệt đối được kí hiệu là $S^0_{298}$ và được gọi là *entropi mol tiêu chuẩn*.

Entropi mol tiêu chuẩn của một số chất được trình bày ở bảng (1.1).

Những dữ kiện ghi ở bảng 1.1 cho thấy rằng, khi mức độ hỗn độn của một chất tăng, thì entropi của nó cũng tăng.

Entropi của cùng một chất ở vào những trạng thái tập hợp khác nhau, bao giờ cũng khác nhau. Trạng thái có cấu trúc hỗn độn nhất tương ứng với giá trị lớn nhất của entropi, thí dụ :

| 1) | $H_2O_{(r)}$ | $H_2O_{(l)}$ | $H_2O_{(k)}$ |
|---|---|---|---|
| $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ | 39,33 | 69,90 | 188,70 |

| 2) | $SiO_{2(\text{thạch anh } \alpha)}$ | $SiO_{2(\text{thuỷ tinh})}$ |
|---|---|---|
| $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ | 41,8 | 46,9 |

Ở mỗi trạng thái tập hợp xác định, entropi của một chất phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của chất. Sự tăng số nguyên tử trong phân tử cũng như khối lượng của chúng, sự thay các liên kết bội bằng liên kết đơn, sự giảm tính đối xứng của phân tử và tính bền vững của các liên kết trong phân tử (tinh thể) dẫn tới sự tăng entropi. Sau đây là một số thí dụ :

| 1) | $S_{(k)}$ | $S_{2(k)}$ | $S_{6(k)}$ | $S_{8(h)}$ |
|---|---|---|---|---|
| $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ | 167,70 | 228,08 | 377,00 | 444,00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2) | $O_{(k)}$ | $S_{(k)}$ | $Se_{(k)}$ |
| $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ | 161,00 | 167,70 | 176,61 |
| 3) | i.$C_4H_{10}$ | | n.$C_4H_{10}$ |
| $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ | 294,60 | | 310,00 |
| 4) | $C_{(kim\ cương)}$ | $C_{(than\ chì)}$ | |
| $S^0_{298}$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ | 2,37 | 5,70 | |

### 2.2.3. TÍNH BIẾN THIÊN ENTROPI TRONG MỘT PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Entropi là một hàm trạng thái ; do đó ta có thể tính $\Delta S^o$ của một phản ứng hoá học như sau :

$$\Delta S^o = \sum S^o_{(sản\ phẩm)} - \sum S^o_{(chất\ phản\ ứng)}$$

Khi biết entropi mol tiêu chuẩn của các chất phản ứng và các sản phẩm ta tính được dễ dàng $\Delta S^0_{298}$ của phản ứng. Từ đây, có thể tính được $\Delta S^0_T$ dựa vào hệ thức :

$$\Delta S^o_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_P \frac{dT}{T} \qquad (2.17)$$

(Cách chứng minh hệ thức này giống như cách chứng minh hệ thức (1.24).

Nói chung, sự thay đổi của $\Delta S^0$ của phản ứng theo nhiệt độ là không lớn. Thí dụ, $\Delta S^0_{298}$ của phản ứng :

$$\frac{1}{2} C_{than\ chì} + \frac{1}{2} CO_{2(k)} \longrightarrow CO_{(k)}$$

bằng 87,95 J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ còn $\Delta S^0_{1500}$ bằng 86,226 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$. Vì lí do này và vì sự phức tạp của các phép tính chuyển đổi, trong nhiều trường hợp, người ta chấp nhận rằng giá trị của $\Delta S^0_{298}$ không đổi trong một khoảng nhiệt độ khá rộng.

*Chú thích*

Nếu so sánh $\Delta S^0_{298}$ của phản ứng trên- một phản ứng dẫn tới sự tăng số phân tử khí, với $\Delta S^0_{298}$ của phản ứng :

$$\frac{3}{2} H_2 + \frac{1}{2} N_2 \longrightarrow NH_3 \qquad \Delta S^o_{298} = -98{,}81\ J.mol^{-1}K^{-1}$$

– Một phản ứng dẫn tới sự giảm số phân tử khí, một lần nữa, chúng ta lại thấy khi mức độ hỗn độn của một hệ tăng thì entropi của nó cũng tăng.

## 2.3. ENTROPI VÀ XÁC SUẤT NHIỆT ĐỘNG

Các quá trình tự nhiên có xu hướng xảy ra theo chiều làm tăng sự hỗn độn của hệ. Mặt khác, chiều hướng diễn biến từ trật tự đến hỗn loạn luôn luôn đi cùng với chiều hướng diễn biến từ trạng thái entropi thấp đến trạng thái có entropi cao hơn. Như vậy, giữa entropi và mức độ hỗn độn của hệ có một mối liên quan chặt chẽ.

Để đo mức độ hỗn độn của một hệ ở vào một trạng thái nào đó người ta dùng đại lượng *xác suất nhiệt động học W.*

*"Xác suất nhiệt động của một trạng thái vĩ mô là số trạng thái vi mô ứng trạng thái vĩ mô đó "*

Để minh hoạ cho việc tính xác suất nhiệt động W, chúng ta xét một thí dụ đơn giản. Giả sử có một bình kín chứa bốn phân tử khí có đánh số 1,2,3,4. Tưởng tượng chia bình thành hai nửa bằng nhau (hai ô) I, II và quan sát mọi cách phân bố phân tử có thể có ở trong bình. Chúng được trình bày trong bảng dưới đây :

| **Trạng thái vĩ mô** | **Trạng thái vi mô** | | **Số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô** |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| 4–0 | 1 2 3 4 | | 1 |
| 0–4 | | 1 2 3 4 | 1 |
| 3–1 | 1 2 3 | 4 | 4 |
| | 1 2 4 | 3 | |
| | 13 4 | 2 | |
| | 2 3 4 | 1 | |
| 1 – 3 | 4 | 1 2 3 | 4 |
| | 3 | 1 2 4 | |
| | 2 | 1 3 4 | |
| | 1 | 2 3 4 | |
| 2 – 2 | 1 2 | 3 4 | 6 |
| | 1 3 | 2 4 | |
| | 1 4 | 2 3 | |
| | 3 4 | 1 2 | |
| | 2 4 | 1 3 | |
| | 2 3 | 1 4 | |

Mỗi cách phân bố phân tử ứng với một trạng thái vi mô của hệ. Tổng số trạng thái vi mô là 16.

Vì các phân tử hoàn toàn đồng nhất nên bốn trạng thái vi mô (ô3 và ô1) chỉ ứng với một trạng thái vĩ mô. Sáu trạng thái vi mô (mỗi ô 2) chỉ ứng với một trạng thái vĩ mô. Tổng số trạng thái vĩ mô là 5.

Xác suất nhiệt động học W của các trạng thái vĩ mô (4-0), (0-4), (3-1), (1-3) và (2-2) lần lượt bằng 1, 1, 4, 4, 6. Như vậy, trạng thái ứng với tính trật tự cao nhất của hệ cũng là trạng thái có xác xuất nhiệt động nhỏ nhất, còn trạng thái hỗn độn nhất cũng đồng thời là trạng thái có xác suất nhiệt động lớn nhất.

Trong trường hợp tổng quát, bình được chia tưởng tượng thành n ô, chứa N phân tử và ở ô thứ nhất có $N_1$ phân tử, ô thứ hai có $N_2$ phân tử, ô thứ ba có $N_3$ phân tử ... ô thứ n có $N_n$ phân tử thì xác suất nhiệt động của trạng thái vĩ mô được tính theo công thức :

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!...N_n!} \tag{2.18}$$

Quan hệ giữa xác suất nhiệt động và entropi đã được L. Bolzmann[1] thiết lập qua công thức nổi tiếng sau đây :

$$S = k\ln W \tag{2.19}$$

trong đó $k = \frac{R}{N_A}$ (R-hằng số khí, $N_A$- số Avogadro) được gọi là hằng số Bolzmann.

Công thức Bolzmann bao hàm cả nội dung của nguyên lí II và nguyên lí III và là cơ sở cho Nhiệt động lực học thống kê hiện đại.

*Chú thích :*

Nói chung các biến đổi của hệ thường xảy ra theo chiều xác suất nhiệt động và entropi tăng, song nói riêng, cũng có lúc lại xảy ra biến đổi ứng với xác suất nhiệt động và entropi giảm. Trường hợp này càng ít xảy ra nếu số phân tử càng lớn. Trong thí dụ ở trên, tỉ số giữa xác suất ứng với trạng thái ít hỗn độn nhất (4 – 0) và xác suất ứng với trạng thái hỗn độn nhất (2-2) là 1/6. Nếu số phân tử tăng lên gấp đôi (8 phân tử) thì tỉ số đó chỉ còn là 2/35. Như thế, khi hệ có số phân tử rất lớn thì những vi phạm nguyên lí II coi như không đáng kể, có thể bỏ qua được. Nói một cách khác, *nguyên lí II chỉ áp dụng được cho những hệ vĩ mô.*

## 2.4. CHIỀU CỦA NHỮNG BIẾN ĐỔI TRONG HỆ KHÔNG CÔ LẬP

### 2.4.1. CÁC HÀM TRẠNG THÁI U, H, S, F, G

Để đặc trưng cho một hệ kín có khối lượng bất kì, ngoài ba hàm trạng thái nội năng U, entanpi H và entropi S, người ta còn dùng các hàm :

---

[1] Nhà Vật lí học Áo

1) Năng lượng tự do[1] $F = U - TS$ (2.20)

2) Entanpi tự do $G^1 = H - TS = U + PV - TS$ (2.21)

Đối với một biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ, mà ở đó có cân bằng giữa hệ và môi trường ngoài, chúng ta có thể viết $dU = \delta Q_{tn} - PdV$ .

$$dU = TdS - PdV;\ U = f(S,V) \tag{2.22}$$

Suy ra :

$$dH = TdS + VdP\ ;\ H = g(S, P) \tag{2.23}$$

$$dF = -SdT - PdV\ ;\ F = i(T, V) \tag{2.24}$$

$$dG = -SdT + VdP\ ;\ G = h(T, P) \tag{2.25}$$

Vì U, H, S, F, G đều là các hàm trạng thái của hệ, cho nên vi phân của chúng là các vi phân toàn phần :

$U = f(S,V)$ $\quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ suy ra $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{2.26}$$

$H = g\,(S, P)$ $\quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$ suy ra $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \tag{2.27}$$

$G = h(T, P)$ $\quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$ suy ra $\boxed{\begin{array}{l}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S\,(a) \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V\,(b)\end{array}}$ (2.28)

---

[1] Hai hàm này còn có những tên khác.

$$F = i(T,V) \qquad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \text{ suy ra } \begin{matrix}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P\end{matrix} \tag{2.29}$$

Trong các phần sau chỉ các hệ thức (2.28) là hay được dùng. Chúng thường được dùng dưới dạng :

$$\begin{matrix}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S & \text{(a)} \\ \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = -\Delta V & \text{(b)}\end{matrix} \tag{2.30}$$

## 2.4.2. ĐIỀU KIỆN TỰ DIỄN BIẾN CỦA MỘT HỆ

Chúng ta đã chứng minh rằng đối với một biến đổi tự phát của một hệ $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ (xem (2.14)). Chúng ta sẽ làm rõ thêm hệ thức này dựa vào các phương trình vi phân ở trên.

*ở V = const*

$$dU = \delta Q - PdV = \delta Q_V$$

Do đó :

$$dS \geq \frac{dU}{T} \qquad dU - TdS \leq 0$$

*ở V = const*

$$dF = dU - TdS - SdT$$

*ở T và V = const*

$$dF = dU - TdS \text{ vậy } (dF)_{T,V} \leq 0$$

*ở P = const*, ta có thể coi $\delta Q_P$ như dH

$$dS \geq \frac{dH}{T} \qquad dH - TdS \leq 0$$

*ở P và T = const*

$$dG = dH - TdS - SdT = dH - TdS \text{ vậy } (dG)_{T,P} \leq 0$$

Hai điều kiện

$$(dF)_{T,V} \leq 0 \qquad \text{hay } (\Delta F)_{T,V} \leq 0 \tag{2.31}$$

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \qquad \text{hay } (\Delta G)_{T,P} \leq 0 \tag{2.32}$$

là những điều kiện tự diễn biến của một hệ trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng tích hoặc đẳng nhiệt, đẳng áp. Các đẳng thức $(dF)_{T,V} = 0$ và $(dG)_{T,P} = 0$ hay $(\Delta F)_{T,V} = 0$ và $(\Delta G)_{T,P} = 0$ ứng với các trạng thái cân bằng.

### 2.4.3. KHẢ NĂNG DIỄN BIẾN CỦA MỘT PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Các phản ứng hoá học thường diễn ra trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp. Theo quy luật ở trên, muốn xác định khả năng diễn biến của chúng ở những nhiệt độ và áp suất xác định chúng ta phải tính biến thiên entanpi tự do $\Delta G$ trong phản ứng tại những điều kiện đó. Giá trị âm của $\Delta G$ cho biết phản ứng có khả năng diễn ra hay không về mặt nhiệt động lực học.

Cần chú ý rằng, giá trị âm của $\Delta G$ một phản ứng chỉ cho biết khả năng tự diễn biến của nó. Trong thực tế, nhiều phản ứng có khả năng tự diễn biến vẫn không xảy ra trong những điều kiện xác định nào đó, vì ở những điều kiện này các yếu tố động học không được thoả mãn. Thí dụ, ở điều kiện bình thường $\Delta G$ của các phản ứng cháy của các hợp chất hữu cơ là rất âm, nhưng chúng vẫn tồn tại được lâu dài.

Thông thường, biến thiên của entanpi tự do của một phản ứng được tính dựa vào entanpi và entropi tiêu chuẩn cuả phản ứng hoặc dựa vào entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của các chất phản ứng và các sản phẩm.

*Phương pháp thứ nhất*

Ở nhiệt độ và áp suất không đổi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Như vậy, để tính được $\Delta G$ của một phản ứng bất kì, cần phải biết các độ biến thiên $\Delta H$ và $\Delta S$ của phản ứng. Các phép tính thường được thực hiện ở các điều kiện tiêu chuẩn.

*Bài tập 2.5*

Tính $\Delta G^o_{298}$ của phản ứng

$$H_{2(k)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

Kết quả tính cho phép rút ra kết luận gì ? Các dữ kiện cần thiết được lấy từ bảng 1.1.

*Lời giải*

$\Delta H^o_{298\ (\text{Phản ứng})} = -285{,}6$ kJ

$$\Delta S^o_{298\,(\text{Phản ứng})} = S^o_{298(H_2O_{(l)})} - \frac{1}{2} S^o_{298(O_{2(k)})} - S^o_{298(H_{2(k)})}$$

$$= 69,9 - \frac{1}{2}.205,0 - 130,6 = -163,2 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^o_{298\,(\text{Phản ứng})} = -285,6 - 298(-163,2.10^{-3}) = -236,97 \text{ kJ.}$$

Giá trị rất âm của $\Delta G^o_{298\,(\text{phản ứng})}$ cho thấy phản ứng có thể tự diễn biến theo chiều từ trái qua phải.

*Phương pháp thứ hai*

Trong phương pháp này $\Delta G^o_{298\,(\text{Phản ứng})}$ được tính từ entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của các chất.

*Entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của một chất $\Delta G^0_{s,298}$ là biến thiên entanpi tự do của phản ứng hình thành một mol chất đó ở điều kiện tiêu chuẩn từ các đơn chất ở trạng thái tiêu chuẩn.*

Entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của một số chất ở 298,15K được trình bày ở bảng 1.1. Theo định nghĩa, entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của các đơn chất ở trạng thái tiêu chuẩn bằng không.

Giống như entanpi sinh, người ta cũng đưa ra khái niệm entanpi tự do sinh của ion với quy ước $\Delta G^o_{s(H^+_{(aq)})} = 0 \text{ J.mol}^{-1}$.

Bằng phương pháp tương tự như phương pháp đã dùng ở 1.3.2.1, chúng ta chứng minh được dễ dàng quy tắc sau đây cho phản ứng : $\upsilon_i A_i \longrightarrow \upsilon'_i A'_i$

*"Biến thiên entanpi tự do tiêu chuẩn của một phản ứng hoá học bằng tổng entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của các sản phẩm trừ đi tổng entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của các chất phản ứng"*

$$\Delta G^o_T = \sum \upsilon'_i \Delta G^o_{s(\text{sản phẩm})} - \sum \upsilon_i \Delta G^o_{s(\text{chất phản ứng})} \qquad (2.33)$$

*Bài tập 2.6*

Tính $\Delta G^o_{298}$ của hai phản ứng sau đây :

$$NO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \longrightarrow NO_{2(k)} \qquad (1)$$

và $MnO^-_{4(aq)} + 5Fe^{2+}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} \longrightarrow 5Fe^{3+}_{(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$ (2)

Cho biết : $\Delta G^o_{s,298\,(Mn^{2+}(aq))} = -227{,}6\ kJ.mol^{-1}$, $\Delta G^0_{s,298\,(MnO^-_{4(aq)})} = -449{,}4\ kJ.mol^{-1}$, $\Delta G^0_{s,298_{(Fe^{3+}_{(aq)})}} = -10{,}5\ kJ.mol^{-1}$; các dữ kiện còn lại được lấy ở bảng 1.1.

*Lời giải :*

Đối với phản ứng (1)

$$\Delta G^o_{298} = \Delta G^o_{s,298(NO_{2(k)})} - \Delta G^o_{s,298(NO_{(k)})} - \frac{1}{2}\Delta G^o_{s,298(O_{2(k)})}$$

$$= 51{,}30 - 86{,}57 - \frac{1}{2}(0) = -35{,}27\ kJ.$$

Đối với phản ứng (2)

$$\Delta G^o_{298} = 4\,\Delta G^o_{s,298(H_2O_{(l)})} + 5\,\Delta G^o_{s,298(Fe^{3+}_{(aq)})} +$$

$$+ \Delta G^o_{s,298(Mn^{2+}_{(aq)})} - \Delta G^o_{s,298(MnO^-_{4(aq)})} - 5\Delta G^o_{s,298(Fe^{2+}_{(aq)})} - 8\Delta G^o_{s,298(H^+_{(aq)})}$$

$$= 4(-237{,}2) + 5(-10{,}5) + (-227{,}6) - (-449{,}4) - 5(-84{,}94) - 8(0) = -354{,}8\ kJ.$$

*Phương pháp thứ ba*

Đối với các phản ứng oxi hoá - khử có thể diễn ra trong pin điện, bằng cách đo sức điện động E của pin, ta có thể tính $\Delta G$ theo hệ thức :

$$\Delta G = -nFE \qquad (2.34)$$

n : số electron trao đổi trong phản ứng.

F : điện lượng tương ứng với 1 mol electron

$F = 6{,}02205.10^{23} \,.\, 1{,}60219.10^{-19} = 96\,485\ C \approx 96\,500\ C.$

Lợi thế của phương pháp này là bằng cách xác định biến thiên của E theo nhiệt độ, ta có thể đồng thời xác định được cả $\Delta H$ và $\Delta S$ của phản ứng.

Quả vậy, từ (2.30) và (2.34) ta có : ở P = const

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -nF\frac{dE}{dT} = -\Delta S$$

$$\Delta S = nF\frac{dE}{dT} \qquad (2.35)$$

Suy ra :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = nF(T\frac{dE}{dT} - E) \qquad (2.36)$$

*Bài tập 2.7*

Sức điện động tiêu chuẩn của pin Daniell bằng 1,1000 V ở 298 K và 1,1011V ở 288 K. Tính $\Delta G^o_{293}$ , $\Delta H^o_{293}$ và $\Delta S^o_{293}$ của phản ứng diễn ra trong pin.

*Lời giải*

Pin Daniell gồm một tấm kẽm nhúng trong một dung dịch kẽm sunfat và một tấm đồng nhúng trong một dung dịch đồng sunfat. Hai dung dịch được phân cách bởi một màng ngăn xốp. Phản ứng diễn ra ở trong pin :

$$Zn + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu$$

Trước hết ta tính $\frac{\Delta E^o}{\Delta T}$ và giả sử rằng đại lượng này không đổi trong khoảng nhiệt độ 288 K–298 K

$\frac{\Delta E^o}{\Delta T} = \frac{1,1000 - 1,1011}{298 - 288} = -1,1.10^{-4} VK^{-1}$. Suy ra $E^o_{293}$=1,10055 V

$\Delta G^o_{293} = -nF E^o_{293} = -2.96485.1,10055 = -212.373$ J

$\Delta S^o_{293} = nF\frac{dE^o}{dT} = -2.96485.1,1.10^{-4} = -21,23$ J.K$^{-1}$ .

$\Delta H^o_{293} = \Delta G^o_{293} + T\Delta S^o_{293} = -212\,373 - 293.21,23 = -218\,593$ J.

Khi sử dụng đại lượng $\Delta G^o_T$ cần chú ý rằng nó tương ứng với điều kiện ở đó các áp suất phần (các nồng độ) của mọi chất phản ứng đều bằng đơn vị và không đổi trong suốt quá trình phản ứng. Điều này có nghĩa là lượng hỗn hợp phản ứng phải rất lớn, vì có như vậy thì thành phần của nó mới không thay đổi khi phản ứng xảy ra. Thí dụ, giá trị của $\Delta G^o_{298}$ của phản ứng :

$$NO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \longrightarrow NO_{2(k)}$$

bằng 35,27 kJ có nghĩa là : sự hình thành 1 mol $NO_2$ từ một lượng rất lớn hỗn hợp NO, $O_2$, $NO_2$ ở đó $P_{NO} = P_{O_2} = P_{NO_2} = 101,325$ kPa và áp suất tổng bằng 303,975 kPa có kèm theo một độ giảm entanpi tự do của hệ là 35,27 kJ.

Đại lượng $\Delta G_T^o (\Delta G_{298}^o)$ được dùng rộng rãi trong việc nghiên cứu cân bằng hoá học. Nó cũng được dùng trong việc dự đoán chiều diễn biến của phản ứng hoá học. Khi sử dụng $\Delta G^o$ vào mục đích cuối này cần chú ý rằng, nếu như dấu của $\Delta G$ cho phép phán đoán về chiều của quá trình thì, nói chung, dấu của $\Delta G^o$ không cho phép như vậy, vì đại lượng này ứng với một quá trình giả định mà không ứng với một quá trình thực, như đã thấy qua thí dụ vừa trình bày ở trên. Tuy vậy, có thể coi rằng khi $\Delta G_T^o << 0$ thì quá trình có khả năng thực hiện được ở cả các điều kiện tiêu chuẩn lẫn các điều kiện thực. Khi $\Delta G_T^o >> 0$ thì về nguyên tắc, chỉ có quá trình ngược lại mới có khả năng diễn ra. Không thể xác định được chính xác các giới hạn của $\Delta G_T^o$ mà theo đó quá trình có khả năng xảy ra theo chiều này hay theo chiều khác. Một cách gần đúng, có thể coi rằng các giới hạn này khoảng chừng $\pm 40 kJ.mol^{-1}$

Cuối cùng, chúng ta xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến biến thiên entanpi tự do của phản ứng hoá học.

Ở P = const, áp dụng phương trình (2.30) cho các chất phản ứng và các sản phẩm ở các đại lượng hợp thức ta được :

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \qquad (2.36a)$$

Lấy đạo hàm của $\frac{\Delta G}{T}$ ở P = const, ta được :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = \frac{-1}{T^2}\Delta G + \frac{1}{T}\frac{d(\Delta G)}{dT}$$

$$= \frac{1}{T^2}(-\Delta G - T\Delta S) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (2.37)$$

Khi các chất phản ứng và các sản phẩm ở vào trạng thái tiêu chuẩn ở nhiệt độ T thì (2.36) và (2.37) trở thành :

$$\frac{d(\Delta G^o_T)}{dT} = -\Delta S^o_T \qquad (2.36b)$$

$$\frac{d(\frac{\Delta G^o_T}{T})}{dT} = -\frac{\Delta H^o_T}{T^2} \qquad (2.37b)$$

Các phương trình từ (2.36) đến (2.39) là các phương trình Gibbs[1]-Helmholtz[2]

*Bài tập 2.7*

Cho phản ứng :

$$N_{2(k)} + H_{2(k)} + 2C_{(r)} \rightleftharpoons 2HCN_{(k)} \qquad (1)$$

Ở các nhiệt độ cao, lại có thêm phản ứng phân li của $H_2$

$$H_{2(k)} \rightleftharpoons 2H_{(k)} \qquad (2)$$

Căn cứ vào các dữ kiện dưới đây, hãy tính biến thiên entanpi tự do tiêu chuẩn của hai phản ứng trên ở 2000 và 3500 K

| Chất | $HCN_{(k)}$ | $H_{(k)}$ | $H_{2(k)}$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta H^o_{s,298}$ J.mol$^{-1}$ | 130 500 | 217 940 | 0 |
| $C_P$ J.mol$^{-1}$ $K^{-1}$ | | 20,786 | $27,82 + 2,93.10^{-3}$ T |

$\Delta G^o_{298}(1) = 240\ 170$ J $\qquad$ $\Delta G^o_{298}(2) = 406\ 500$ J

$$\Delta H^o_T(1) = 252\ 910 + 6,78\ T - 5,8610^{-3}T^2 + \frac{1,155.10^5}{T} J$$

*Lời giải :*

---

[1] Nhà Vật lí học Mĩ.

[2] Nhà Vật lí học Đức.

Tính $\Delta G_T^o(1)$ ở P = const

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G_T^o}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_T^o}{T^2}$$

$$d\left(\frac{\Delta G_T^o}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^o}{T^2}dT = \left(-\frac{252910}{T^2} - \frac{6,78}{T} + 5,86.10^{-3} - \frac{1,155.10^5}{T^3}\right)dT$$

Lấy tích phân trong khoảng nhiệt độ 298 K và T K

$$\frac{\Delta G_T^o}{T} - \frac{\Delta G_{298}^o}{298} = 252910\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) - 6,78\ln\frac{T}{298} + 5,86.10^{-3}(T-298) + \frac{1,155.10^5}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right)$$

$$\Delta G_T^o(1) = 252910 - 6,78T\ln T + 5,86.10^{-3}T^2 + \frac{5,775.10^4}{T} - 6,52T$$

Ở 2000K $\Delta G_{2000}^o(1) = 158270,64$ J

$\Delta G_{3500}^o(1) = 102117,4$ J

Tính $\Delta G_T^o(2)$ ở P = const.

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o$$

$$= \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T}\Delta C_P dT - T\int_{298}^{T}\frac{\Delta C_P}{T}dT \qquad (1)$$

$$\Delta C_P = 2C_{P(H_{(k)})} - C_{P(H_2(k))}$$

$$= 2.20,786 - (27,82 + 2,93.10^{-3}T)$$

$$= 13,752 - 2,93.10^{-3}T \quad J.K^{-1} \qquad (2)$$

$$\Delta H_{298}^o = 2.217\,940\ J \qquad (3)$$

$$\Delta S_{298}^o = \frac{\Delta H_{298}^o - \Delta G_{298}^o}{298} = \frac{435880 - 406500}{298} = 98,59\ J.K^{-1} \qquad (4)$$

Thay (2), (3), (4) vào (1) rồi thực hiện các phép tính ta được :

$$\Delta G_T^o(2) = 431910 - 7,368T + 1,465.10^{-3}T^2 - 13,752T\ln T$$

Ở T = 2000 K $\Delta G_{2000}^o(2) = 213\,980$ J

T = 3500 K $\Delta G_{3500}^o(2) = 31286$ J.

## 2.5. HOÁ THẾ

### 2.5.1. CÁC ĐẠI LƯỢNG MOL PHẦN

Trong một hỗn hợp, những đại lượng mol, ví như thể tích mol, của một cấu tử đều bị ảnh hưởng bởi các cấu tử khác. Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, các đại lượng này chỉ không đổi nếu cấu tử là nguyên chất.

Metanol có thể tích mol bằng 40,5 $cm^3$. Nếu ta trộn hai mol metanol thì thể tích sẽ là 81 $cm^3$.

Tuy nhiên, nếu ta thêm một mol metanol vào một lượng dư lớn hỗn hợp metanol – nước sao cho sự thêm này không làm thay đổi đáng kể hàm lượng metanol của hỗn hợp thì độ tăng thể tích sẽ khác 40,5 $cm^3$. Thí dụ, nếu ta thêm một mol metanol vào 1000 l hỗn hợp metanol-nước có phân số mol của metanol là x = 0,2 thì độ tăng thể tích sẽ là 37,7 $cm^3$.

Khi đó, người ta nói rằng thể tích mol phần của metanol bằng 37,7 $cm^3$ trong hỗn hợp metanol-nước có phân số mol x = 0,2.

Có thể định nghĩa thể tích mol phần từ biểu thức :

$$\overline{V_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J}$$

Đó là độ biến thiên thể tích V của hỗn hợp, tính cho một mol cấu tử i, khi thêm một lượng vô cùng nhỏ cấu tử i vào dung dịch còn nhiệt độ và áp suất được giữ cố định. Cũng có thể nói, $\overline{V_i}$ là biến thiên thể tích V khi thêm một mol cấu tử i vào một lượng vô cùng lớn dung dịch trong điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi.

Trong trường hợp tổng quát nếu X là một đại lượng khuếch độ thì :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J} = \overline{X_i} \qquad (2.38)$$

$\overline{X_i}$ là một đại lượng mol phần của cấu tử i. Đối với bất cứ cấu tử nào $\overline{X_i} \rightarrow \overline{X_i}^o$ (đại lượng mol của cấu tử nguyên chất) khi $x_i \rightarrow 1$.

$\overline{X}$ được quy về một mol. Nó là một đại lượng cường độ. Do đó :

$$X = n_i \overline{X_i} + n_J \overline{X_J} \tag{2.39}$$

Nếu X là thể tích của hệ, thì ta có :

$$V = n_i \overline{V_i} + n_J \overline{V_J}$$

## 2.5.2. HOÁ THẾ

Cho đến đây, ta đã nghiên cứu các hệ thức nhiệt động mà không kể đến những biến thiên số mol có thể có do phản ứng hoá học hay do sự chuyển chất từ pha này sang pha khác gây ra. Thí dụ, ta đã giả thiết rằng entanpi tự do G của hệ chỉ là hàm của áp suất P và nhiệt độT. Nói một cách khác, ta đã xét các hệ kín. Đối với các hệ hở thì phải kể đến ảnh hưởng của biến thiên số mol các cấu tử đối với các tính chất nhiệt động của hệ. Ở thí dụ trên G không chỉ phụ thuộc vào T,P mà còn phụ thuộc vào số mol $n_i$ của các cấu tử i.

$$G = G(T,P,n_i)$$

dG là một vi phân toàn phần, do đó :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J \neq n_i} dn_i$$

hay

$$dG = -SdT + VdP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J \neq n_i} dn_i \tag{2.40}$$

Đại lượng $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J \neq n_i}$ trong biểu thức (2.40) được gọi là hoá thế của cấu tử i và kí hiệu là $\mu_i$ .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J \neq n_i} \tag{2.41}$$

Với quy định này (2.40) được viết lại như sau :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \tag{2.42}$$

Hoá thế $\mu_i$ của cấu tử i trong hệ khảo sát được định nghĩa từ (2.41). Đó là *đạo hàm riêng của hàm G của hệ lấy theo số mol cấu tử i trong điều kiện nhiệt độ, áp suất của hệ và số mol các cấu tử khác trong hệ không đổi.*

Mặt khác, chúng ta lại thấy : Hoá thế của cấu tử i chính là entanpi tự do mol phần của cấu tử đó. Như vậy, cũng có thể định nghĩa hoá thế như sau : *Hoá thế* $\mu_i$ *là biến thiên entanpi tự do của một một hệ tính đối với một mol, khi số mol cấu tử i thay đổi một lượng vô cùng nhỏ trong điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi.*

Bằng phương pháp tương tự, khi nghiên cứu các hàm :

$$U = U(S, V, n_i)$$

$$H = H(S, P, n_i)$$

$$F = F(T, V, n_i)$$

chúng ta sẽ thiết lập được các biểu thức tương đương với biểu thức (2.42).

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \text{ với } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_J \neq n_i}$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \text{ với } \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_J \neq n_i}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \text{ với } \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_J \neq n_i}$$

Tóm lại, có thể định nghĩa hoá thế $\mu_i$ của cấu tử i trong hệ bằng một trong các biểu thức sau đây :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_J} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_J} \quad (2.43)$$

Những hệ thức này hoàn toàn tương đương nhau. Tuy nhiên, vì đa số các quá trình có liên quan đến sự thay đổi thành phần của hệ như các phản ứng hoá học, các quá trình trong dung dịch ... thường được nghiên cứu ở T, P = const cho nên hoá thế thường được định nghĩa theo (2.41). Trong các phần tiếp theo chúng ta cũng dùng định nghĩa này.

*Bài tập 2.8*

Chứng minh đẳng thức 2.43

*Lời giải*

Trước hết ta chứng minh

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_J \neq n_i}$$

Từ G = H–TS , ta có G = U + PV –TS

Suy ra : dG = dU + PdV + VdP –TdS –SdT

Thay $dG = -SdT + VdP + \sum\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_J}$ và $dU = TdS - PdV + \sum\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_J}$

ta được $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_J}$

Các trường hợp khác được chứng minh tương tự.

Hoá thế là một đại lượng cường độ dù cho các hàm U, H, F, G đều là các đại lượng khuếch độ. Đây là một tính chất rất quan trọng của hoá thế. Hoá thế $\mu_i$ của cấu tử i trong hệ không phụ thuộc vào khối lượng tuyệt đối của các chất có mặt trong hệ, mà chỉ phụ thuộc vào thành phần, tức là vào tỉ lệ tương đối giữa số mol các cấu tử đó. Nếu thành phần tương đối này được giữ nguyên, không đổi thì hoá thế $\mu_i$ sẽ có giá trị không đổi.

## 2.5.3. HOÁ THẾ CỦA CÁC KHÍ

Trước hết, chúng ta xét trường hợp khí lí tưởng. Đối với một chất nguyên chất, hoá thế $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ bằng entanpi tự do mol $\frac{G}{n_i} = \overline{G}$. Như vậy, ta có thể viết phương trình (2.28b) như sau :

$$\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \overline{V}$$

$\overline{V}$ : thể tích mol.

Đối với khí lí tưởng thì : $\overline{V} = \frac{RT}{P}$, do đó :

$$\int_{\mu^o}^{\mu} d\mu = \int_{P_o}^{P} \frac{RT}{P} dP$$

$$\mu - \mu^o = RT \ln \frac{P}{P_o} \qquad (2.44)$$

Ở đây $\mu$ và $\mu^o$ là hoá thế của 1 mol khí nguyên chất ở những áp suất tương ứng P và $P_o$ và ở nhiệt độ T.

Người ta thường chọn $P_o$ = 1 atm, khi đó $\mu^0$ là hoá thế của một mol khí lí tưởng nguyên chất ở áp suất $P_o$ = 1 atm và nhiệt độ T.

Vì $P_o$ = 1 atm nên P tính bằng atm và phương trình (2.44) thường được viết như sau :

$$\mu = \mu^o + RTlnP \tag{2.45}$$

Khi dùng phương trình này và những phương trình tương tự cần phải chú ý rằng, dưới dấu logarit không thể có đại lượng có thứ nguyên. Trong trường hợp vừa xét P thực ra là tỉ số giữa áp suất đo được và một áp suất nào đó, mà ở đó hoá thế bằng $\mu^0$.

Hoá thế của một cấu tử i trong một hỗn hợp khí lí tưởng được xác định bằng hệ thức :

$$\mu_i = \mu^o + RTlnP_i \tag{2.46}$$

$P_i$ : áp suất phần của cấu tử i trong hỗn hợp.

Để có thể áp dụng các phương trình trên cho khí thực cần thay áp suất bằng fugat *f*

$$\mu = \mu^o + RTln\frac{f}{P_o} \tag{2.47}$$

f tính bằng atm và $\lim_{P\to 0}\frac{f}{P}=1$.

Tất cả các khí đều tiến tới khí lí tưởng khi áp suất của chúng tiến tới 0. Fugat được coi như áp suất hiệu dụng của khí thực.

## 2.5.4. HOÁ THẾ CỦA CÁC CHẤT LỎNG

### 2.5.4.1. Hoá thế của chất i trong một dung dịch lí tưởng

Một dung dịch lỏng được gọi là lí tưởng nếu áp suất phần $P_i$ của một chất i ở trên dung dịch thoả mãn hệ thức :

$$P_i = P_i^o.X_i \tag{2.48}$$

$P_i^o$ : áp suất hơi bão hoà của i ở nhiệt độ thí nghiệm.

$X_i$ : phân số mol của i.

Nếu hơi i trên dung dịch được coi là khí lí tưởng, thì ta có (xem hệ thức (2.44))

$$\mu_{i(k)} = \mu^o_{i(k)} + RT\ln\frac{P_i}{P_o}$$

Khi có cân bằng, hoá thế của i ở pha hơi và trong dung dịch phải bằng nhau :

$$\mu_{i(\text{dung dịch})} = \mu^o_{i(k)} + RT\ln\frac{P_i}{P_o}$$

$$= \left[\mu^o_{i(k)} + RT\ln\frac{P^o_i}{P_o}\right] + RT\ln X_i$$

Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, các số hạng trong hai dấu ngoặc đều là hằng số, do đó :

$$\mu_{i(\text{dung dịch})} = \mu^o_i + RT\ln X_i \qquad (2.49)$$

$\mu^o_i = \mu^o_{i(k)} + RT\ln\frac{P^o_i}{P_o}$; đó là hoá thế của i khi $x_i = 1$, tức là hoá thế của i nguyên chất.

Đối với dung dịch thực không thể dùng (2.49) để tính hoá thế của i. Để cho dạng của phương trình tính hoá thế $\mu_i$ của cấu tử i trong dung dịch thực giống như (2.49), người ta dùng một đại lượng mới, được gọi là *hoạt độ* $a_i$ của cấu tử i, thay cho nồng độ :

$$\mu_i = \mu^o_i + RT\ln a_i \qquad (2.50)$$

Ở đây $\mu^o_i$ là hoá thế của i khi hoạt độ của nó bằng đơn vị và chỉ là hàm của nhiệt độ và áp suất.

Hoạt độ được xem như nồng độ hiệu dụng của chất so với trạng thái tiêu chuẩn của nó. Trong một dung dịch sự sai khác giữa nồng độ hiệu dụng và nồng độ thực là do sự tương tác giữa các phân tử khác nhau gây ra (các tương tác Van dec Van, tương tác bằng cầu hiđro).

Tỉ số $\frac{\text{Nồng độ hiệu dụng}}{\text{Nồng độ thực}} = \frac{a_i}{X_i} = \gamma_i$ được gọi là *hệ số hoạt độ*.

$\gamma_i$ đặc trưng cho mức độ sai lệch giữa những tính chất của cấu tử trong dung dịch khảo sát và những tính chất của cấu tử đó trong dung dịch lí tưởng.

Thành phần của một dung dịch cũng có thể được biểu thị bằng độ molal (số mol chất tan i trong 1 kg dung môi). Khi đó :

$$a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m_o} \text{ với } m_o = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$$

và $$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i \frac{m_i}{m_o} \quad (2.51)$$

Đối với các dung dịch nước loãng, có thể coi độ molal bằng nồng độ mol. Trong trường hợp này hoá thế của cấu tử i sẽ bằng :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i \frac{C_i}{C_o} \text{ với } C_o = 1 \text{ mol.l}^{-1} \quad (2.52)$$

Hoạt độ của chất lỏng và chất rắn nguyên chất được chấp nhận bằng đơn vị.

*Bài tập 5.9*

Người ta cho các dữ kiện sau đây :

| 1) | $C_{(\text{than chì})}$ | $H_2$ | $O_2$ | $CH_3OH_{(l)}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^o_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | 0 | 0 | 0 | – 238,7 |
| $S^o_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ | 5,7 | 130,6 | 205 | 126,8 |

2) Khối lượng riêng của $CH_3OH_{(l)}$ bằng 0,78 g.cm$^{-3}$.

Hãy tính :

1. $\mu^o$ của $CH_3OH_{(l)}$ ở 298 K.

2. $\mu^o$ của $CH_3OH_{(k)}$ ở 337,5 K.

3. $\mu$ của $CH_3OH_{(l)}$ ở 10 atm, 298 K và hoạt độ của $CH_3OH$. Cho nhận xét nếu có.

*Lời giải*

1. Ở T = 298 K $\mu^o_{(CH_3OH_{(l)})} = \Delta G^o_{s(CH_3OH_{(l)})}$

$\Delta G^o_{s(CH_3OH_{(l)})}$ là biến thiên entanpi tự do của phản ứng :

$$C_{\text{r}} + 2H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3OH_{(l)}$$

$$\Delta G^o_{s(CH_3OH_{(l)})} = -238,7 - (126,8 - 5,7 - 2.130,6 - \frac{205}{2}).10^{-3}T$$

$\Delta G^o_{s(CH_3OH_{(l)})} = -238,7 + 0,2426T \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ở 298 K $\mu^o = \Delta G^o = -166,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2. Ở 337,5 K (nhiệt độ sôi của $CH_3OH$)

$\mu^o_{(CH_3OH_{(h)})} = \mu^o_{(CH_3OH_{(l)})}$

$= -238,7 + 0,2426.337,5 = -156,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3. Từ $\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \overline{V}$, ta có $\mu = \mu^o + \overline{V}(P - P_o)$

$$\mu = -166,4 + \frac{32}{0,78}.(10-1).101,3.10^{-6} = -166,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Từ $\mu = \mu^o + RT \ln a$, ta tính được a = 1,017

Kết quả tính cho thấy ảnh hưởng của áp suất đến hoá thế và hoạt độ là không đáng kể.

## BÀI TẬP

**2.1.** Giải thích sự biến đổi giá trị của entropi trong các dãy đơn chất và hợp chất sau đây :

| 1) Chất | $O_{(k)}$ | $O_{2(k)}$ | $O_{3(k)}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $S^o_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ | 161,00 | 205,00 | 238,8 | | |
| 2) Chất | $NO_{(k)}$ | $NO_{2(k)}$ | $N_2O_{3\,(k)}$ | | |
| $S^o_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ | 210,70 | 240,00 | 343,10 | | |
| 3) Chất | $Li_{(r)}$ | $Be_{(r)}$ | $B_{(r)}$ | $C_{\text{than chì}}$ | $C_{\text{kim cương}}$ |
| $S^o_{298}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ | 20,24 | 9,54 | 5,86 | 5,7 | 1,89 |

**2.2.** Tính biến thiên entropi trong hai quá trình sau đây :

1) Đông đặc của 1 mol nước chậm đông ở $-10^oC$.

2) Trộn 100 g $H_2O$ ở 10 °C với 200 g $H_2O$ ở 40 °C.

Cho biết : nhiệt nóng chảy của nước đá là 6,026 $kJ.mol^{-1}$ ; nhiệt dung của nước đá và nước lần lượt bằng 2,09 và 4,184 $J.K^{-1}.g^{-1}$.

*Đáp số 1)* $\Delta S = -20,67\ J.mol^{-1}K^{-1}$ *2)* $\Delta S = 1,383\ J.K^{-1}$

**2.3.** Tính ΔS, ΔG trong quá trình giãn không thuận nghịch 2 mol khí lí tưởng từ 4 đến 20 l ở 54 °C.

*Đáp số :* $\Delta S = 26,8\ kJ.K^{-1}$ ; $\Delta G = -8,74\ kJ$

**2.4.** Một bình có thể tích V = 5l được ngăn làm hai phần bằng nhau. Phần 1 chứa $N_2$ ở nhiệt độ 298 K và áp suất 2 atm; phần 2 chứa $H_2$ ở 298 K và áp suất 1 atm.

Tính ΔG, ΔH, ΔS của quá trình trộn lẫn hai khí khi người ta bỏ vách ngăn đi.

*Đáp số :* $\Delta G = 525,5\ J$ ; $\Delta S = 1,8\ J.K^{-1}$; $\Delta H = 0\ J$.

**2.5.** Glyxin $NH_2–CH_2–COOH$ (gly) có thể ngưng tụ thành một dipeptit có tên là glyxylglyxin $NH_2–CH_2CONHCH_2COOH$ (gly-gly) theo phản ứng :

$$2Gly_{(r)} \rightleftharpoons Gly\text{–}Gly_{(r)} + H_2O_{(l)}$$

Dùng các giá trị có trong các bảng và các giá trị sau đây :

| | $\Delta H^o_{s,298}$ ($kJ.mol^{-1}$) | $S^o$($J.mol^{-1}.K^{-1}$) |
|---|---|---|
| $Gly_{(r)}$ | –530,2 | 109,2 |
| $Gly\text{–}Gly_{(r)}$ | –744,9 | 190,0 |

Hãy tính :

1) Entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của glyxin và glyxylglyxin ở 25 °C.

2) Entanpi tự do tiêu chuẩn của phản ứng ở 25 °C. Sự ngưng tụ gly thành gly-gly có thể tự diễn ra được không ? Tại sao ?

*Đáp số 1)* $\Delta G^o_{s(gly(r))} = -372\ kJ.mol^{-1}$ $\Delta G^o_{s(gly\text{-}gly(r))} = -490,4\ kJ.mol^{-1}$

*2)* $\Delta G^o = 16,7\ kJ.mol^{-1}$

**2.6.** Entanpi tự do sinh tiêu chuẩn của etilen bằng 68,12 $kJ.mol^{-1}$. Hãy cho biết ở 25 °C etilen có khả năng tự phân huỷ thành than chì và hiđro không ?

Trong thực tế, người ta vẫn chuyên chở etilen bằng cách dùng các bình chứa hay ống dẫn khí bằng kim loại. Như vậy, có mâu thuẫn gì với kết luận rút ra ở trên không ?

**2.7.** Hiệu ứng nhiệt của quá trình chuyển $\delta - Mn_{(tinh\ thể)}$, sang $\beta - Mn_{(tinh\ thể)}$ ở điều kiện tiêu chuẩn bằng $1.55.10^3$ $J.mol^{-1}$, còn độ biến thiên entropi trong quá trình đó bằng 0,545 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Dạng nào là bền ở điều kiện tiêu chuẩn ?

**2.8.** Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của entanpi tự do của phản ứng :

$$Al_{(l)} + \frac{3}{2}Cl_{2(k)} \longrightarrow AlCl_{3(l)}$$

trong khoảng nhiệt độ 466 – 720 K được biểu thị bởi phương trình :

$$\Delta G = -483\ 000 - 54{,}6T\ln T + 6{,}36.10^{-3}T^2 - 21400\frac{1}{T} + 494T\ (J)$$

Hãy tìm sự phụ thuộc vào nhiệt độ của $\Delta H$ và $\Delta S$ của phản ứng.

**2.9.** Cho các dữ kiện sau đây ở 298 K

| Chất | $\Delta H_s^o$ ($kJ.mol^{-1}$) | $S^o$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) | V ($m^3.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $C_{than\ chì}$ | 0,00 | 5,696 | $5{,}31.10^{-6}$ |
| $C_{kim\ cương}$ | 1,90 | 2,427 | $3{,}416.10^{-6}$ |

1) Ở 298 K có thể có một phần rất nhỏ kim cương cùng tồn tại với than chì được không ?

2) Tính áp suất tối thiểu phải dùng để có thể điều chế được kim cương ở 298 K.

*Đáp số 2) $P \approx 14\ 981$ atm.*

**2.10.** Đối với phản ứng :

$$NH_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$$

$\Delta G^o = 43500 - 12{,}9\ T\ln T - 15{,}8\ T\ (J)$

Tính $\Delta H^o$ và $\Delta S^o$ ở 453 K. Giải thích kết quả tìm được,

*Đáp số* : $\Delta H^o = 49{,}34\ kJ.mol^{-1}$ ; $\Delta S^o = 107{,}6\ J.mol^{-1}K^{-1}$.

**2.11.** Nghiên cứu sự biến đổi giữa hai dạng thù hình của lưu huỳnh :

$$S_A \longrightarrow S_B$$

người ta thấy cân bằng được thiết lập ở 368,5K và 1 atm.

$\Delta H^o_{273}$ (Phản ứng) = $-322\ J.mol^{-1}$.

$\overline{C}_{P(A)} = 15{,}1 + 0{,}03T$ ; $\overline{C}_{P(B)} = 17{,}2 + 0{,}02\ T$

Hãy thiết lập các biểu thức $\Delta H^o_T = f(T)$ và $\Delta G^o_T = f(T)$ cho biến đổi trên.

*Đáp số* : $\Delta H^o_T = -523 + 2{,}1T - 0{,}005\ T^2$; $\Delta G^o_T = -523 + 12T - 2{,}1TlnT + 0{,}005T^2$

**2.12.** Ở 25 °C quá trình $Br_{2(l)} \rightleftharpoons Br_{2(k,\ 1atm)}$ có thể tự diễn ra được không ? Cho biết :

| Chất | $\Delta H^o_s$ ($kJ.mol^{-1}$) | $S^o\ J.K^{-1}.mol^{-1}$ |
|---|---|---|
| $Br_{2(l)}$ | 0 | 152,3 |
| $Br_{2(k)}$ | 30,7 | 245,3 |

Giả sử các giá trị trên không phụ thuộc vào nhiệt độ, hãy tính nhiệt độ sôi của brom lỏng ở $P_o$ = 1atm.

*Đáp số* : $T_s = 330{,}1\ K$.

**2.13.** Tính biến thiên ΔS của phản ứng :

$$Ag + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow AgCl$$

ở áp suất bằng 1 atm và nhiệt độ bằng 25 °C.

Cho biết : Hiệu ứng nhiệt của phản ứng $\Delta H^o_{298} = -127{,}035$ kJ

Nếu phản ứng diễn ra một cách thuận nghịch nhiệt động trong pin điện thì sức điện động $E_{298}$ của pin sẽ bằng 1,1362 V.

*Đáp số* : $-58{,}396\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Số cấu tử bằng số chất hợp phần trừ đi số phương trình liên hệ giữa nồng độ của chúng.

Thí dụ, hệ gồm $NH_4Cl_{(r)}$ bị phân li một phần thành $NH_3$ và HCl :

$$NH_4Cl_{(r)} \rightleftharpoons NH_{3(k)} + HCl_{(k)}$$

có ba chất hợp phần nhưng số cấu tử chỉ là 1. Vì ở đây có hai phương trình liên hệ giữa nồng độ các chất hợp phần :

$$[NH_3][HCl] = K$$

$$[NH_3] = [HCl]$$

*Số bậc tự do của một hệ. Số bậc tự do của một hệ là số các thông số trạng thái cường độ, thường là nhiệt độ, áp suất, nồng độ, có thể thay đổi trong một giới hạn nào đó mà không làm thay đổi số pha của hệ.*

## 3.2. ĐIỀU KIỆN TỔNG QUÁT VỀ CÂN BẰNG TRONG HỆ DỊ THỂ

Trước hết, chúng ta xét trường hợp đơn giản nhất : hệ có hai pha và n cấu tử. Khi có cân bằng thì :

1. Nhiệt độ hai pha phải bằng nhau ;

2. Áp suất hai pha phải bằng nhau ;

3. Hoá thế của cấu tử i trong cả hai pha phải bằng nhau.

Chúng ta chỉ chứng minh điều kiện cuối cùng.

Giả sử có một hệ gồm hai pha $\alpha$ và $\beta$, mỗi pha gồm một số cấu tử nào đó. Một cấu tử i được chuyển từ pha $\alpha$ sang pha $\beta$ với một lượng rất bé $dn_i$ mol ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Nếu gọi $\mu_i^\alpha$ và $\mu_i^\beta$ là hoá thế của cấu tử ấy trong pha $\alpha$ và trong pha $\beta$, thì trong biến đổi đó entanpi tự do của pha $\alpha$ giảm một lượng $dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = -\mu_i^\alpha dn_i$ (vì $dn_i^\alpha = -dn_i$) và entanpi tự do của pha $\beta$ tăng một lượng $dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta = \mu_i^\beta dn_i$.

Biến thiên entanpi tự do dG của toàn hệ bằng :

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = ((\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)dn_i$$

Khi có cân bằng :

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)dn_i = 0$$

Số cấu tử bằng số chất hợp phần trừ đi số phương trình liên hệ giữa nồng độ của chúng.

Thí dụ, hệ gồm $NH_4Cl_{(r)}$ bị phân li một phần thành $NH_3$ và HCl :

$$NH_4Cl_{(r)} \rightleftharpoons NH_{3(k)} + HCl_{(k)}$$

có ba chất hợp phần nhưng số cấu tử chỉ là 1. Vì ở đây có hai phương trình liên hệ giữa nồng độ các chất hợp phần :

$$[NH_3][HCl] = K$$

$$[NH_3] = [HCl]$$

*Số bậc tự do của một hệ. Số bậc tự do của một hệ là số các thông số trạng thái cường độ, thường là nhiệt độ, áp suất, nồng độ, có thể thay đổi trong một giới hạn nào đó mà không làm thay đổi số pha của hệ.*

## 3.2. ĐIỀU KIỆN TỔNG QUÁT VỀ CÂN BẰNG TRONG HỆ DỊ THỂ

Trước hết, chúng ta xét trường hợp đơn giản nhất : hệ có hai pha và n cấu tử. Khi có cân bằng thì :

1. Nhiệt độ hai pha phải bằng nhau ;

2. Áp suất hai pha phải bằng nhau ;

3. Hoá thế của cấu tử i trong cả hai pha phải bằng nhau.

Chúng ta chỉ chứng minh điều kiện cuối cùng.

Giả sử có một hệ gồm hai pha $\alpha$ và $\beta$, mỗi pha gồm một số cấu tử nào đó. Một cấu tử i được chuyển từ pha $\alpha$ sang pha $\beta$ với một lượng rất bé $dn_i$ mol ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Nếu gọi $\mu_i^\alpha$ và $\mu_i^\beta$ là hoá thế của cấu tử ấy trong pha $\alpha$ và trong pha $\beta$, thì trong biến đổi đó entanpi tự do của pha $\alpha$ giảm một lượng $dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = -\mu_i^\alpha dn_i$ (vì $dn_i^\alpha = -dn_i$) và entanpi tự do của pha $\beta$ tăng một lượng $dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta = \mu_i^\beta dn_i$.

Biến thiên entanpi tự do dG của toàn hệ bằng :

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = ((\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)dn_i$$

Khi có cân bằng :

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)dn_i = 0$$

Vì $dn_i \neq 0$, nên $\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = 0$

hay : $$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha \quad (3.1)$$

Như thế, *điều kiện cân bằng giữa những pha α và β về phương diện phân bố cấu tử i giữa chúng là hoá thế của cấu tử đó trong hai pha phải bằng nhau.*

*Chú thích*

Khi chưa có cân bằng thì quá trình chuyển chất nói ở trên sẽ tự diễn ra khi :

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)dn_i < 0$$

hay $$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

Cấu tử i sẽ tự chuyển từ pha mà ở đó hoá thế của nó có giá trị lớn sang pha mà ở đó hoá thế của nó có giá trị nhỏ. Sự chuyển đó làm giảm $\mu_i^\alpha$ và làm tăng $\mu_i^\beta$. Khi quá trình đó diễn biến các hoá thế sẽ càng gần nhau và khi chúng bằng nhau thì quá trình sẽ dừng lại.

Kết quả khảo sát ở trên không chỉ đúng cho hệ gồm hai pha, mà đúng cho một hệ dị thể bất kì.

## 3.3. QUY TẮC PHA

Một trong những định luật tổng quát của Hoá lí là định luật về cân bằng pha, cũng còn được gọi là quy tắc pha. Quy tắc pha được thiết lập dựa trên nguyên lí thứ hai của Nhiệt động lực học và áp dụng cho những hệ ở trạng thái cân bằng.

Chúng ta khảo sát việc thiết lập quy tắc pha trong trường hợp tổng quát ; hệ dị thể gồm C cấu tử phân bố trong φ pha, mỗi pha đều có mặt C cấu tử.

Như đã biết, trạng thái của một hệ ở trạng thái cân bằng được xác định bởi các thông số trạng thái như các thông số vật lí (thường là nhiệt độ và áp suất) và nồng độ của mọi cấu tử trong các pha của hệ. Nhưng các thông số này không độc lập mà giữa chúng có các phương trình liên hệ, do đó, số thông số độc lập bị giảm xuống. Như vậy, số thông số độc lập hay số bậc tự do v của hệ bằng số thông số trạng thái trừ đi số phương trình liên hệ chúng.

*1. Số thông số trạng thái :* các thông số trạng thái của hệ bao gồm n thông số vật lí (n thường bằng 2) và m thông số nồng độ. Nếu biểu thị nồng độ của các cấu tử bằng phân số mol hay nồng độ bách phân thì với mỗi pha chứa C cấu tử ta chỉ cần biết nồng độ của (C–1) cấu tử là đủ. Do đó, đối với φ pha ta sẽ có $(C-1)\varphi$ = m thông số nồng độ.

*2. Số phương trình liên hệ các thông số.* Khi có cân bằng thì hoá thế của mỗi cấu tử i trong tất cả các pha phải bằng nhau. Nếu dùng những dấu "," để kí hiệu các pha và dùng

# Chương 3

# CÂN BẰNG PHA

Cân bằng pha là cân bằng trong các hệ dị thể mà ở đó không có tương tác hoá học giữa các chất, chỉ có những sự chuyển pha, nghĩa là những sự chuyển chất từ pha này sang pha khác.

Trong chương này, chúng ta sẽ nghiên cứu điều kiện tổng quát về cân bằng trong các hệ dị thể, quy tắc pha, và cân bằng pha trong hệ một cấu tử.

## 3.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

*Pha : Pha là tập hợp tất cả những phần đồng thể trong hệ, có thành phần và các tính chất vật lí và hoá học giống nhau và được ngăn cách với những phần đồng thể khác bởi những bề mặt phân cách.* Bề mặt phân cách là những bề mặt vật lí mà khi đi qua nó thì có sự thay đổi đột ngột những tính chất vĩ mô nào đó của hệ. Thí dụ, hệ gồm nước lỏng và nước đá có hai pha : pha nước lỏng và pha nước đá (nước đá có thể ở dưới dạng một mẩu hay nhiều mẩu).

Khái niệm pha chỉ áp dụng cho những đối tượng gồm một số rất lớn phân tử.

Hệ chỉ chứa một pha là *hệ đồng thể*. Hệ chứa từ hai pha trở lên là *hệ dị thể*.

*Chất hợp phần : Chất hợp phần của hệ là những chất hoá học tồn tại riêng rẽ trong hệ, có thể tách ra khỏi hệ và tồn tại độc lập ở ngoài hệ.* Thí dụ, dung dịch NaCl trong nước gồm hai chất hợp phần là nước và NaCl. Các ion $H_3O^+$, $OH^-$, $Na^+$,$Cl^-$, tuy có thể tồn tại trong dung dịch nhưng không thể tồn tại độc lập ở ngoài hệ, nên không phải là các chất hợp phần.

*Cấu tử.* Nếu trong hệ không có phản ứng hoá học thì lượng của mỗi chất hợp phần không phụ thuộc vào lượng của những chất khác. Trong trường hợp này, thành phần pha của hệ cân bằng được xác định bởi lượng của tất cả mọi chất hợp phần.

Nếu có phản ứng hoá học diễn ra trong hệ thì lượng của các chất hợp phần tham gia vào hệ cân bằng phải phụ thuộc vào nhau.

Khi đó, không cần biết lượng của tất cả mọi chất hợp phần, mà chỉ cần biết lượng của một số nào đó là đủ để xác định thành phần pha của hệ cân bằng. Những chất hợp phần này được gọi là những *cấu tử* của hệ.

Việc chọn chất hợp phần nào làm cấu tử phụ thuộc vào mỗi trường hợp cụ thể. Vấn đề quan trọng là ở chỗ tìm xem hệ có bao nhiêu cấu tử, nghĩa là tìm số cấu tử của hệ.

*Số cấu tử là số tối thiểu những chất hợp phần đủ để xác định thành phần một pha bất kì của hệ.* Cũng có thể nói số cấu tử là số nhỏ nhất những chất hợp phần đủ để hình thành nên mọi pha bất kì của hệ.

**2.14.** Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của sức điện động của pin điện mà ở đó có diễn ra phản ứng :

$$2Ag_{(r)} + Cl_{2(k)} \longrightarrow 2AgCl_{(r)}$$

được biểu thị bởi phương trình :

$$E = 1{,}095 - 2{,}6.10^{-4}T\ (V)$$

Tính $\Delta G$, $\Delta S$, $\Delta H$ của quá trình hình thành 1 kmol $AgCl_{(r)}$ ở 800 K.

*Đáp số* $\Delta G = -85{,}5\ kJ.mol^{-1}$; $\Delta S = -25{,}1\ J.K^{-1}.mol^{-1}$; $\Delta H = 105{,}6\ kJ.mol^{-1}$.

**2.15.** Phản ứng tổng hợp NaCl từ các đơn chất :

$$Na_{(tan)} + \frac{1}{2}Cl_{2(k)} \longrightarrow NaCl_{(l)}$$

được thực hiện trong nguyên tố ganvanic ở 1200 K. Bằng phương pháp nghiên cứu sức điện động, người ta đã tìm được biểu thức sau đây của $\Delta G$ :

$$\Delta G = -505{,}8 - 28{,}13\ .10^{-3}TlnT + 6{,}277\ .10^{-8}T^2 - \frac{71{,}14}{T} + 0{,}3684\ T\ (KJ.mol^{-1})$$

Tính $\Delta G$, $\Delta H$, $\Delta S$ khi thu được 1 mol NaCl ở 1200 K.

*Đáp số* $\Delta G = -303\ kJ.mol^{-1}$; $\Delta S = -0{,}13\ kJ.mol^{-1}.K^{-1}$; $\Delta H = -459\ kJ.mol^{-1}$.

những chỉ số 1,2, ... C để chỉ các cấu tử, thì đối với sự phân bố cân bằng của C cấu tử trong $\varphi$ pha, ta có :

$$\text{C hàng}\underbrace{\begin{cases}\mu'_1 = \mu''_1 = \mu'''_1 = \ldots = \mu_1^{\varphi} \\ \mu'_2 = \mu''_2 = \mu'''_2 = \ldots = \mu_2^{\varphi} \\ \text{----------} \\ \mu'_C = \mu''_C = \mu'''_C = \ldots = \mu_C^{\varphi}\end{cases}}_{\varphi-1\ \text{phương trình}}$$

Tổng số phương trình liên hệ các hoá thế là $C(\varphi - 1)$. Đây cũng là số phương trình liên hệ các thông số nồng độ vì hoá thế là hàm số của nồng độ. Như vậy :

$$V = n + (C-1)\varphi - C(\varphi - 1)$$

$$V = C + n - \varphi \qquad (3.2)$$

Hệ thức (3.2) là biểu thức toán học của quy tắc pha do Gibbs thiết lập vào năm 1876. Quy tắc được phát biểu như sau :

*"Đối với một hệ nhiệt động cân bằng, số bậc tự do của hệ bằng số cấu tử trừ đi số pha cộng với số các thông số vật lí có ảnh hưởng đến cân bằng".*

Trong đa số trường hợp những thông số vật lí có ảnh hưởng đến cân bằng chỉ là nhiệt độ và áp suất. Khi đó n=2 và quy tắc pha được viết dưới dạng :

$$V = C + 2 - \varphi \qquad (3.3)$$

Quy tắc pha cho thấy rằng, số bậc tự do tăng khi số cấu tử tăng và số pha giảm.

Quy tắc pha cũng quy định số pha tối đa của một hệ cân bằng. Vì số bậc tự do của hệ chỉ có thể nhận những giá trị nguyên dương hoặc bằng không, nên từ (3.2) suy ra :

$$\varphi \leq C + n \qquad (3.4)$$

Người ta quy ước phân loại các hệ nhiệt động theo số pha của hệ : hệ một pha, hệ hai pha, hệ ba pha, v.v.., hoặc theo số cấu tử : hệ một cấu tử (hệ bậc nhất), hệ hai cấu tử (hệ bậc hai), hệ ba cấu tử (hệ bậc ba), v.v.., hoặc theo số bậc tự do : hệ bất biến (V = 0), hệ một biến (V = 1), hệ hai biến (V = 2), v.v..

## 3.4. CÂN BẰNG PHA TRONG HỆ MỘT CẤU TỬ

Hệ một cấu tử quan trọng nhất là chất nguyên chất. Tuỳ theo điều kiện về nhiệt độ và áp suất một chất thường có thể ở trạng thái khí, lỏng hoặc rắn. Nó cũng có thể tồn tại đồng thời ở cả hai hay ba trạng thái.

Ở trạng thái khí hoặc lỏng mỗi chất nguyên chất thường chỉ tồn tại dưới một dạng (ngoại lệ là He có thể tồn tại ở nhiệt độ rất thấp ở hai dạng lỏng khác nhau là He I lỏng và

He II lỏng). Còn ở trạng thái rắn thì cùng một chất có thể cho hai hoặc nhiều dạng tinh thể khác nhau, mỗi dạng bền ở một vùng nhiệt độ và áp suất nào đó.

Mỗi dạng khí, lỏng và rắn khác nhau của một chất nguyên chất là một pha. Như vậy, chất nguyên chất thường chỉ có một pha khí, một pha lỏng nhưng có thể có nhiều pha rắn khác nhau. Chúng có thể cùng tồn tại. Số lượng pha tối đa cùng tồn tại là ba.

Chất nguyên chất có thể chuyển từ pha này sang pha khác. Sự chuyển từ pha lỏng sang hơi là sự hoá hơi, sự chuyển ngược lại là sự hoá lỏng. Sự chuyển từ pha rắn sang hơi là sự thăng hoa. Sự chuyển ngược lại là sự ngưng hoa. Sự chuyển từ pha rắn sang pha lỏng là sự nóng chảy ; sự chuyển ngược lại là sự đông đặc. Sự chuyển từ dạng tinh thể này sang dạng tinh thể khác là sự chuyển đa hình.

Khi áp suất được giữ cố định, các quá trình chuyển pha nói ở trên đều diễn ra ở một nhiệt độ xác định có kèm theo sự thu nhiệt hay phát nhiệt và sự thay đổi thể tích mol. Chúng được xem như những biến đổi thuận nghịch điển hình và được gọi là những *sự chuyển pha loại một.*

### 3.4.1. NHỮNG HỆ THỨC VỀ CÂN BẰNG TRONG NHỮNG SỰ CHUYỂN PHA LOẠI MỘT

Chúng ta xét hệ gồm một chất nguyên chất tồn tại ở hai pha cân bằng $\alpha$ và $\beta$. Điều kiện cân bằng là hoá thế hay entanpi tự do của chất trong hai pha phải bằng nhau :

$$G^{\alpha} = G^{\beta}$$

Khi thay đổi áp suất và nhiệt độ một lượng vô cùng nhỏ thì entanpi tự do sẽ thay đổi một lượng dG. Ở điều kiện cân bằng mới ứng với áp suất P + dP và nhiệt độ T + dT, ta có :

$$G^{\alpha} + dG^{\alpha} = G^{\beta} + dG^{\beta}$$

hay :
$$dG^{\alpha} = dG^{\beta}$$

Thay $dG = -SdT + VdP$ (xem hệ thức 2.25) vào phương trình trên ta được :

$$-S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Đối với một biến đổi thuận nghịch :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Do đó :
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (3.5)$$

Ở đây $\Delta H$ là nhiệt (entanpi) chuyển pha (hoá hơi, nóng chảy, thăng hoa, biến đổi đa hình ...) ;

$\Delta V$ là biến thiên thể tích trong quá trình chuyển pha.

Đạo hàm $\frac{dP}{dT}$ liên kết biến thiên của nhiệt độ và của áp suất khi cân bằng giữa hai pha còn tồn tại.

Phương trình này được gọi là phương trình Clapeyron[1]- Clausius. Đối với những quá trình bay hơi và thăng hoa, nó liên kết biến thiên của áp suất hơi bão hoà theo nhiệt độ $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ với biến thiên thể tích và hiệu ứng nhiệt của quá trình ; đối với các quá trình nóng chảy và biến đổi đa hình, nó liên kết biến thiên nhiệt độ của biến đổi theo áp suất với biến thiên tương ứng của thể tích và hiệu ứng nhiệt.

Khi dùng (3.5) cần biểu thị biến thiên entanpi của quá trình trong cùng đơn vị với đơn vị của tích áp suất và biến thiên thể tích. Với mục đích đó, người ta tính hệ số chuyển jun sang l.atm.

$$\frac{0,08206\,\text{l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}{8,3144\,\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}} = 9,87.10^{-3}\,\text{l.atm.J}^{-1}$$

*Bài tập 3.1*

Nhiệt độ sôi của nước (100 °C) biến đổi thế nào khi áp suất khí quyển thay đổi 1mm Hg ? Ở 100 °C và 1 atm entanpi hóa hơi của nước là 40,4 $\text{kJ.mol}^{-1}$, thể tích mol của nước lỏng và nước hơi lần lượt bằng 18,78 ml và 30,199 l.

*Lời giải.*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{hh}}{T(V_h - V_l)} = \frac{(40,4.10^3\,\text{J.mol}^{-1})(9,97.10^{-3}\,\text{l.atm.J}^{-1})}{373\,\text{K}(30,199\,\text{lmol}^{-1} - 0,01878\,\text{lmol}^{-1})} =$$

$$= 0,0354\ \text{atm.K}^{-1} = (0,0354\ \text{atm.K}^{-1})(760\ \text{mm.atm}^{-1})$$

$$= 26,9\ \text{mm.K}^{-1}.$$

Suy ra $\frac{dT}{dP} = 0,037\ \text{mm}^{-1}.\text{K}$

*Bài tập 3.2*

Ở 0 °C entanpi nóng chảy của nước đá bằng 6 $\text{kJ.mol}^{-1}$. Thể tích mol của nước đá ở nhiệt độ này là 19,652 ml, của nước lỏng là 18,018 ml. Nhiệt độ nóng chảy của nước đá thay đổi thế nào khi áp suất tăng 1 atm.

---

[1] Nhà vật lí học Pháp

*Lời giải*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{nc}}{T(V_l - V_r)} = \frac{\left(6.10^3 J.mol^{-1}\right)\left(9,87.10^{-3} l.atm.J^{-1}\right)}{273(18,018.10^{-3} l.mol^{-1} - 19,652.10^{-3} l.mol^{-1})} = -134,1\, atm.K^{-1}$$

$$\frac{dT}{dP} = -7,46.10^{-3}\, atm^{-1}.K$$

Như vậy nhiệt độ nóng chảy của nước đá giảm 0,00746° khi áp suất tăng 1 atm. (Việc xác định trực tiếp bằng thực nghiệm cho kết quả : 0,0076°)

Đối với quá trình hoá hơi và thăng hoa, ta có thể làm đơn giản phương trình (3.5). Trước hết, khi áp suất của hơi không lớn lắm, thì tỉ khối của chất lỏng và nhất là chất rắn lớn hơn tỉ khối của hơi rất nhiều lần, do đó ta có thể bỏ qua thể tích của chất lỏng và thể tích của chất rắn. Mặt khác, ở những áp suất không lớn, ta lại có thể giả thiết rằng hơi tuân theo các định luật của khí lí tưởng. Như vậy, (3.5) trở thành :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_k} = \frac{P\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P}.\frac{1}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (3.6)$$

Đây là dạng riêng của phương trình Clapeyron-Clausius, áp dụng cho cân bằng lỏng $\rightleftharpoons$ hơi hoặc rắn $\rightleftharpoons$ hơi của một chất nguyên chất.

Nếu chấp nhận rằng $\Delta H$ không phụ thuộc vào nhiệt độ và lấy tích phân (3.6) ta được :

$$\int d\ln P = \frac{\Delta H}{R}\int T^{-2}dT$$

hay

$$\left.\begin{aligned} \ln P &= -\frac{\Delta H}{RT} + C \qquad (a) \\ \lg P &= -\frac{\Delta H}{2,303RT} + C' \quad (b) \end{aligned}\right\} \qquad (3.7)$$

lnP hay lgP là hàm bậc nhất của $\frac{1}{T}$. Đường biểu diễn của chúng là những đường thẳng có hệ số góc bằng $-\frac{\Delta H}{R}$ hay $-\frac{\Delta H}{2,303R}$. Dựa vào đây ta tính được entanpi hoá hơi hay entanpi thăng hoa.

Khi lấy tích phân trong giới hạn $P_2$, $T_2$ và $P_1$, $T_1$ ta sẽ thu được phương trình thông dụng, tiện lợi hơn :

$$\int_{P_1}^{P_2} d\ln P = \frac{\Delta H}{R}\int_{T_1}^{T_2} T^{-2}dT$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H}{R}\left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right)\right]$$

hay

$$\left.\begin{aligned} \ln\frac{P_2}{P_1} &= \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} \qquad (a)\\ \lg\frac{P_2}{P_1} &= \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,303RT_2T_1} \qquad (b)\end{aligned}\right\} \qquad (3.8)$$

Sự thiết lập các phương trình từ (3.6) đến (3.8) không được thật chặt chẽ. Những giả thiết đã nêu ra chỉ đúng ở khu vực áp suất thấp ($p < 1$ atm). Tuy nhiên, đối với nhiều chất, vì những sai số do các giả thiết ấy gây ra có thể bù nhau một phần, cho nên trong thực tế các phương trình này được dùng ngay cả ở những áp suất cao hơn.

*Bài tập 3.3*

Ở $-12\ ^{o}C$, $SO_2$ lỏng có áp suất hơi bão hoà bằng 0,9138 atm ; Ở $-8\ ^{o}C$, nó có áp suất hơi bão hoà bằng 1,091 atm. Tính entanpi hoá hơi của $SO_2$.

*Lời giải*

Áp dụng phương trình (3.8b) ta được :

$$\lg\frac{1,091}{0,9138} = \frac{\Delta H_{hh}(265,15 - 261,15)}{2,303.8,314.265,15.261,15}$$

Suy ra $\Delta H_{hh} = 25,513\ kJ.mol^{-1}$.

Bằng phương pháp nhiệt lượng kế, người ta tìm được $\Delta H_{hh} = 24,685\ kJ.mol^{-1}$.

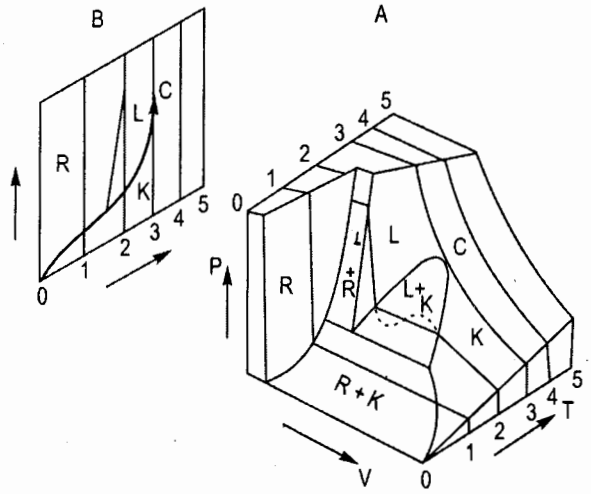
### 3.4.2. GIẢN ĐỒ PHA CỦA NƯỚC

Trong mục nhỏ này, chúng ta áp dụng những điều đã được trình bày ở trên vào việc khảo sát giản đồ pha của nước trong khu vực áp suất thấp.

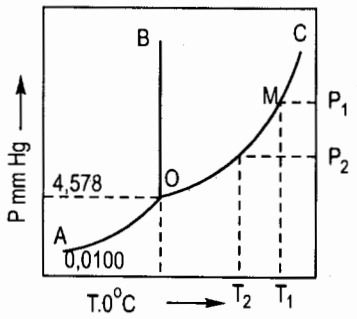
*Giản đồ pha hay giản đồ cân bằng của một hệ là giản đồ biểu thị mối quan hệ giữa trạng thái của hệ (và những cân bằng pha có trong đó) và những điều kiện bên ngoài (P, T*

*và V)*. Chúng được xây dựng từ các dữ kiện thực nghiệm và được dùng rộng rãi để đặc trưng cho các hệ khác nhau.

Vì giản đồ ba chiều P-V-T phức tạp, nên người ta thường dùng các giản đồ hai chiều P-T, V-T và P-V mà phổ biến nhất là giản đồ P-T. Đây có thể coi là hình chiếu của giản đồ không gian xuống mặt phẳng P-T (hình 3.1)




**Hình 3.1.**
Sơ đồ giản đồ pha không gian của cacbon đioxit (A) và hình chiếu của nó trên mặt phẳng P – T (B)




**Hình 3.2.** Giản đồ pha của nước ở khu vực áp suất không cao

Hình 3.2 trình bày ở dạng sơ lược (nghĩa là không tuân theo những tỉ lệ chặt chẽ) giản đồ pha của nước trong khu vực những áp suất không cao. Đường OC biểu thị sự phụ thuộc áp suất hơi bão hoà của nước lỏng vào nhiệt độ, ứng với cân bằng nước lỏng $\rightleftharpoons$ hơi và được gọi là đường hoá hơi. Đường OA biểu thị sự phụ thuộc áp suất hơi bão hoà của nước đá vào nhiệt độ, ứng với cân bằng nước đá $\rightleftharpoons$ hơi và được gọi là đường thăng hoa. Đường OB biểu thị nhiệt độ đông đặc của nước vào áp suất bên ngoài, ứng với cân bằng nước đá $\rightleftharpoons$ nước lỏng và được gọi là đường nóng chảy.

Phương trình của các đường nói trên là phương trình Clapeyron-Clausius (3.5).

Sự so sánh những đại lượng ở vế phải của (3.5) cho thấy rằng hệ số góc của đường hoá hơi và hệ số góc của đường thăng hoa gần giống nhau (trường hợp thứ hai hơi lớn hơn trường hợp đầu vì $\Delta H_{th} > \Delta H_{hh}$ ). Đối với những quá trình hoá hơi và thăng hoa, vì $\Delta V$ luôn luôn lớn nên biến thiên áp suất phải có ảnh hưởng đáng kể đến nhiệt độ chuyển pha (xem bài tập 3.1). Đối với quá trình nóng chảy, $\Delta V$ có trị số không đáng kể, do đó hệ số góc rất lớn (đường biểu diễn hầu như thẳng đứng). Trong trường hợp nước, đường biểu diễn có hệ

số góc âm (lệch sang trái), vì sự nóng chảy của nước đá diễn ra kèm theo sự giảm thể tích. Đặc điểm này giải thích một trong những tính chất bất thường có ý nghĩa thực tế lớn của nước : nhiệt độ nóng chảy của nước đá giảm khi áp suất tăng (xem bài tập 3.2). Trường hợp này không phổ biến vì ngoài nước ra, chỉ có một số ít chất khác (Bi, Ga, Sb, Ge, Si và một số loại gang) có tính chất giống như thế. Nói chung, đường biểu diễn này có hệ số góc dương (lệch sang phải) vì sự nóng chảy của các chất thường có kèm theo sự tăng thể tích.

Tại các điểm trên cả ba đường, hệ là hai pha. Số bậc tự do của các hệ này là V = 1+2−2 = 1 (hệ nhất biến). Điều này có nghĩa là nếu ta không muốn làm thay đổi số hay dạng các pha, thì ta chỉ có thể thay đổi tự do hoặc nhiệt độ hoặc áp suất. Khi một thông số thay đổi thì thông số kia sẽ thay đổi theo sao cho phù hợp với phương trình Clapeyron-Clausius. Thí dụ, nếu ta hạ nhiệt độ của hệ cân bằng gồm nước lỏng và hơi từ nhiệt độ $T_1$ xuống $T_2$ thì một phần hơi sẽ ngưng tụ và áp suất sẽ giảm từ $P_1$ xuống $P_2$ (xem hình 3.2).

Các đường OA, OB, OC chia giản đồ thành ba vùng ứng với sự tồn tại một pha : nước đá, nước lỏng, hơi nước. Trong mỗi vùng số bậc tự do của hệ là V = 1 + 2 −1=2, hệ là hai biến. Ở trường hợp này ta có thể thay dổi tuỳ ý cả áp suất lẫn nhiệt độ trong một giới hạn xác định mà không làm ảnh hưởng đến số hay dạng của pha trong hệ.

Ở điểm O (giao điểm của ba đường hoá hơi, thăng hoa, nóng chảy) còn được gọi là *điểm ba*, hệ gồm ba pha cân bằng đồng thời. Số bậc tự do trong trường hợp này bằng không (hệ bất biến), nghĩa là cả áp suất lẫn nhiệt độ đều có giá trị hoàn toàn xác định : P = 4,579 mmHg và T = 0,0100 °C[1]. Một sự thay đổi rất nhỏ của một trong hai thông số cũng có thể làm biến mất một hoặc hai pha.

Đường hoá hơi tận cùng ở *điểm tới hạn* C ứng với $P_{t.hạn}$ =218 atm và $T_{t.hạn}$ = 647,15 K. Trên điểm tới hạn nước không thể tồn tại ở trạng thái lỏng.

## BÀI TẬP

**3.1.** Tính áp suất hơi bão hoà của nước ở 101 °C. Entanpi hoá hơi của nước ở 100 °C bằng 44 $kJ.mol^{-1}$

*Đáp số : P ≈1,04 atm*

---

[1] Nhiệt độ 0 °C ứng với cân bằng giữa nước đá và nước bão hoà không khí dưới áp suất 1 atm. Nếu ta đuổi hết không khí hoà tan và giảm áp suất bên ngoài xuống 4,579 mmHg thì nhiệt độ ứng với cân bằng giữa nước đá và nước tăng lên 0,0100°

**3.2.** Khối lượng riêng của thuỷ ngân lỏng là 13,690 $g.ml^{-1}$, rắn là 14,193 $g.ml^{-1}$. Cả hai đại lượng đều đo ở điểm nóng chảy (–38,87 °C) và 1 atm. Entanpi nóng chảy là 9,75 $J.g^{-1}$.Tính điểm nóng chảy của thuỷ ngân ở áp suất 10 atm.

*Đáp số : –38,81°*

**3.3.** Áp suất hơi (bằng mmHg) của uran hexaflorua rắn và lỏng được biểu thị bằng :

$$\lg P_{(r)} = 10,648 - \frac{2559,5}{T}$$

$$\lg P_{(l)} = 7,540 - \frac{1511,3}{T}$$

Tính nhiệt độ và áp suất tại điểm ba.

*Đáp số : 64 °, 1122 mmHg.*

**3.4.** Cacbon tetraclorua sôi ở 77 °C dưới áp suất 1 atm. Entanpi hoá hơi của nó bằng 31 $kJ.mol^{-1}$. Tính áp suất hơi của nó ở 25 °C.

*Đáp số : 0,156 atm.*

**3.5.** Amoniac lỏng sôi ở –33,6 °C dưới áp suất 1 atm và ở – 65,5 °C, áp suất hơi của nó bằng 100 torr. Ở nhiệt độ nào amoniac lỏng có áp suất hơi bằng 10 atm.

*Đáp số : 23,9 °C.*

**3.6.** Khi nung nóng lưu huỳnh trực thoi chuyển thành lưu huỳnh một nghiêng. Tính entanpi chuyển pha từ các dữ kiện sau đây :

1) Nhiệt độ chuyển pha ở áp suất $1,0133.10^5$ $N.m^{-2}$ là 96,7 °C ;

2) Độ biến thiên thể tích bằng 0,0000138 $m^3kg^{-1}$ ;

3) $\frac{dT}{dP} = 3,2567.10^{-7}\ K.m^2.N^{-1}$

*Đáp số : 501,243 $J.mol^{-1}$*

**3.7.** Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của naphtalen vào áp suất được biểu thị bởi phương trình :

$t_{nc} = 80,1 + 0,0371.10^{-5}P - 186,99.10^{-18}P^2$

(áp suất tính bằng $N.m^{-2}$)

Tính độ biến thiên entanpi khi nóng chảy nếu độ biến thiên thể tích ở áp suất $1,0133.10^5 N.m^{-2}$ bằng 145,8 $cm^3.kg^{-1}$.

*Đáp số : 138,6 $J.g^{-1}$.*

**3.8.** Khối lượng riêng của bitmut lỏng và rắn ở nhiệt độ nóng chảy 271 °C lần lượt bằng 10005 và 9637 $kgm^{-3}$. Entanpi nóng chảy bằng 10878,4 $kJ.kmol^{-1}$. Ở áp suất $506,65.10^5.N.m^2$, nhiệt độ nóng chảy của bitmut bằng bao nhiêu ?

*Đáp số : 268,83 °C.*

# Chương 4

# CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Dựa vào các kết quả nghiên cứu thực nghiệm người ta nhận thấy rằng, ở những điều kiện xác định về nhiệt độ và áp suất, một số lớn phản ứng hoá học diễn biến tới một trạng thái cuối cùng (sau một thời gian dài hay ngắn) mà ở đó có tồn tại đồng thời cả các chất phản ứng với lượng ít hơn lúc ban đầu lẫn các sản phẩm phản ứng. Trạng thái này được gọi là trạng thái cân bằng của phản ứng hoá học.

Việc nghiên cứu định lượng các cân bằng hoá học, dựa trên các quy luật của Nhiệt động lực học, là mục đích của chương này.

## 4.1. ĐIỀU KIỆN TỔNG QUÁT CỦA CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Xét phản ứng hoá học

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... + \nu_i A_i \rightleftharpoons \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + ... \nu'_i A'_i$$

diễn ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi. Theo (2.42) biến thiên entanpi tự do của phản ứng sẽ là :

$$dG = \sum \mu_i dn_i \tag{4.1}$$

$\mu_i$ : hoá thế của chất i

$dn_i$ : biến thiên số mol của chất i (đối với chất phản ứng : $dn_i < 0$ ; đối với các sản phẩm : $dn_i > 0$)

Nếu phản ứng diễn ra đúng như phương trình hợp thức, thì ta có :

$$\frac{dn_{A_1}}{\nu_1} = \frac{dn_{A_2}}{\nu_2} = ... = -\frac{dn_{A'_1}}{\nu'_1} = -\frac{dn_{A'_2}}{\nu'_2} = ... \tag{4.2}$$

Thay (4.2) vào (4.1) ta được :

$$dG = \mu_{A_1} dn_{A_1} + \mu_{A_2} \frac{\nu_2}{\nu_1} dn_{A_1} + ... - \mu'_{A'_1} \frac{\nu'_1}{\nu_1} dn_{A_1} - \mu'_{A'_2} \frac{\nu'_2}{\nu_1} dn_{A_1} ...$$

$$dG = (\nu_1\mu_{A_1} + \nu_2\mu_{A_2} + ... - \nu_1'\mu_{A_1'} - \nu_2'\mu_{A_2'} ...)\frac{dn_{A_1}}{\nu_1} \quad (4.3)$$

Phương trình (4.3) biểu diễn biến thiên vô cùng nhỏ của entanpi tự do khi chuyển một lượng vô cùng nhỏ chất phản ứng thành sản phẩm, trong điều kiện tất cả các chất phản ứng và sản phẩm đều có nồng độ hay áp suất phần xác định.

Khi có cân bằng : $dG = 0$

Suy ra : $\nu_1\mu_{A_1} + \nu_2\mu_{A_2} + ... - \nu_1'\mu_{A_1'} - \nu_2'\mu_{A_2'} - ... = 0$

hay $\sum \nu_i\mu_i = 0$ (Đối với chất phản ứng $\nu_i > 0$; đối với sản phẩm $\nu_i < 0$) (4.4)

Phương trình (4.4) là điều kiện tổng quát của cân bằng hoá học. Nó đúng cho cả hệ lí tưởng lẫn hệ thực, không phụ thuộc vào chỗ các chất phản ứng và sản phẩm ở trạng thái khí, lỏng hay rắn.

## 4.2. KHẢO SÁT ĐỊNH LƯỢNG VỀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

### 4.2.1. HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Xét phản ứng hoá học

$$\nu_1A_1 + \nu_2A_2 \rightleftharpoons \nu_1'A_1' + \nu_2'A_2'$$

diễn ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi.

Điều kiện để có cân bằng là :

$$\nu_1\mu_{A_1} + \nu_2\mu_{A_2} = \nu_1'\mu_{A_1'} + \nu_2'\mu_{A_2'} \quad (4.5)$$

Thay $\mu_i = \mu_i^o + RT\ln a_i$ vào (4.5) rồi sắp xếp lại các số hạng ta được :

$$RT\ln\frac{a_{A_1'}\,a_{A_2'}}{a_{A_1}\,a_{A_2}} = -\left(\nu_1'\mu^o_{A_1'} + \nu_2'\mu^o_{A_2'} - \nu_1\mu^o_{A_1} - \nu_2\mu^o_{A_2}\right) \quad (4.6)$$

Vế trái của (4.6) chính là $-\Delta G^o$ của phản ứng, do đó :

$$RT\ln\frac{a_{A_1'}\,a_{A_2'}}{a_{A_1}\,a_{A_2}} = -\Delta G^o$$

$$\frac{a_{A_1}^{'} a_{A_2}^{'}}{a_{A_1} a_{A_2}} = e^{-\frac{\Delta G_o}{RT}} = K(T) \qquad (4.7)$$

$$\text{hay } \prod a_i^{\nu_i} = K(T) \begin{cases} \nu_i > 0 \text{ đối với một sản phẩm phản ứng} \\ \nu_i < 0 \text{ đối với một chất phản ứng} \end{cases} \qquad (4.8)$$

Các biểu thức (4.7) và (4.8) là các biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng ở dạng tổng quát nhất. Hằng số K được gọi là *hằng số cân bằng nhiệt động*, hay vắn tắt là *hằng số cân bằng*. K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

*Chú thích*

1) Vì các số mũ trong biểu thức của hằng số cân bằng ứng với các hệ số trong phương trình phản ứng, nên để có thể sử dụng đúng trị số của hằng số cân bằng cần phải biết phản ứng được viết theo cách nào trong số các cách có thể có. Thí dụ , khi phản ứng giữa nitơ và hiđro được viết ở dạng :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad (1)$$

thì $$K_1 = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} . a_{H_2}^3}$$

còn khi phản ứng được viết ở dạng :

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3 \qquad (2)$$

thì $$K_2 = \frac{a_{NH_3}}{a_{N_2}^{1/2} . a_{H_2}^{3/2}} = \sqrt{K_1}$$

2) Hoạt độ là một hư số, do đó hằng số cân bằng là một đại lượng không thứ nguyên.

## 4.2.2. CÂN BẰNG HOÁ HỌC ĐỒNG THỂ

### 4.2.2.1. Cân bằng đồng thể trong pha khí

Trong trường hợp này, các chất phản ứng và các sản phẩm đều là các khí. Nếu chúng được coi là khí lí tưởng, thì $a_i = \frac{P_i}{P_o}$ với $P_o$ = 1atm. và $\mu_{i(k)} = \mu_i^o(T, P_o) + RT \ln \frac{P_i}{P_o}$. Như vậy, hằng số cân bằng được biểu thị qua các áp suất phần của các khí và được kí hiệu là $K_P$.

$$K_P = [\prod P_i^{\nu_i}] P_o^{-\Delta\nu} \qquad (4.9)$$

với $$\Delta\nu = \sum \nu_i' - \left|\sum \nu_i\right|$$

$K_P$ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không có thứ nguyên và liên hệ với $\Delta G^o$ của phản ứng bởi hệ thức :

$$\Delta G_T^o = -RT\ln K_P \tag{4.10}$$

Thí dụ, đối với cân bằng :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$\Delta\nu = 2-(-1-3) = -2$$

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2 . P_o^2}{P_{N_2} . P_{H_2}^3}$$

Nếu trạng thái tiêu chuẩn của khí tương ứng với $P_o$ = 1 atm, thì phải biểu thị các áp suất phần bằng atm.

*Các biểu thức khác của hằng số cân bằng trong pha khí.*

Khi phản ứng hoá học xảy ra trong pha khí, ta có thể biểu thị hằng số cân bằng qua phần mol hoặc nồng độ mol, hoặc số mol của các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng lúc cân bằng.

Trong trường hợp thứ nhất, nếu gọi $n_i$ là số mol của khí i thì phần mol của nó bằng :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{P_i}{P}$$

Thay kết quả này vào (4.9) ta được :

$$K_P = [\prod (x_i P)^{\nu_i}] P_o^{-\Delta\nu} = [\prod x_i^{\nu_i}] \left(\frac{P}{P_o}\right)^{\Delta\nu} \tag{4.11}$$

Đặt $$K_x(T, P) = \prod x_i^{\nu_i} \tag{4.12}$$

$K_x(T,P)$ là một hằng số ở một nhiệt độ và áp suất xác định. Đó là hằng số cân bằng của phản ứng được biểu thị qua phần mol $x_i$ mỗi khí.

$K_x(T, P)$ liên hệ với $K_P(T)$ bởi hệ thức :

$$K_x(T, P) = K_P\left(\frac{P_o}{P}\right)^{\Delta\nu} \tag{4.13}$$

Trong trường hợp thứ hai, bằng cách thay nồng độ mol của chất i :

$[i] = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$ vào (4.9), ta được :

$$K_P = [\prod([i]RT)^{\nu_i}]P_o^{-\Delta\nu} = [\prod[i]^{\nu_i}]\left(\frac{RT}{P_o}\right)^{\Delta\nu}$$

Đặt $$K_c(T) = \prod [i]^{\nu_i} \tag{4.14}$$

$K_c(T)$ là một hằng số ở một nhiệt độ xác định. Đây là hằng số cân bằng được biểu thị qua nồng độ mol của các chất. Quan hệ giữa $K_c$ và $K_P$ được biểu thị bởi hệ thức :

$$K_c(T) = K_P\left(\frac{P_o}{RT}\right)^{\Delta\nu} \tag{4.15}$$

Trong trường hợp cuối cùng, gọi $n_i$ là số mol của chất i : $n_i = P_i\frac{V}{RT}$.

Thay giá trị này vào (4.9) ta được :

$$K_P = \left[\prod\left(n_i\frac{RT}{\nu}\right)^{\nu_i}\right]P_o^{-\Delta\nu} = \left[\frac{RT}{V}\right]^{\Delta\nu}\left(P_o\right)^{-\Delta\nu}.\prod n_i^{\nu_i}$$

Đặt $$K_n = \prod n_i^{\nu_i} \tag{4.16}$$

Hằng số $K_n$ là hằng số cân bằng được biểu thị qua số mol $n_i$ của chất i. Giữa $K_n$ và $K_P$ có các hệ thức :

$$K_P = K_n\left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta\nu}P_o^{-\Delta\nu} = K_n\left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu}P_o^{-\Delta\nu} \tag{4.17}$$

*Bài tập 4.1*

Ở 450 °C hằng số cân bằng của phản ứng $N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightleftharpoons 2NH_{3(k)}$ là $K_P = 1{,}5.10^{-5}$. Các áp suất được biểu thị bằng atm. Tính xem có bao nhiêu phần trăm hỗn

hợp ban đầu ($N_2$ + $3H_2$) đã chuyển thành $NH_3$ nếu phản ứng được thực hiện ở 500 atm, 1000 atm.

*Lời giải :*

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2 . P_o^2}{P_{N_2} . P_{H_2}^3} = 1,50.10^{-5}$$

Các áp suất đều tính bằng atm, $P_o = 1$ atm.

$$\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} . P_{H_2}^3} = 1,50.10^{-5} \quad (1)$$

$$P_{H_2} = 3P_{N_2} \quad (2)$$

$$P_{N_2} + P_{H_2} + P_{NH_3} = P \ (P = 500, 1000 \text{ atm}) \quad (3)$$

Từ (2) và (3) ta có :

$$P_{N_2} = \frac{1}{4}(P - P_{NH_3}) \quad (4)$$

$$P_{H_2} = \frac{3}{4}(P - P_{NH_3}) \quad (5)$$

Thay (4), (5) vào (1) ta được :

$$\frac{P_{NH_3}^2}{\frac{27}{256}\left(P - P_{NH_3}\right)^4} = 1,50.10^{-5}$$

hay $$\frac{P_{NH_3}}{(P - P_{NH_3})^2} = 1,26.10^{-3} \quad (6)$$

hay $1,26.10^{-3} P_{NH_3}^2 - 2,26 P_{NH_3} + 315 = 0$ (khi P = 500 atm) (7)

$1,26.10^{-3} P_{NH_3}^2 - 3,52 P_{NH_3} + 1,26.10^3 = 0$ (khi P = 1000 atm) (8)

Giải các phương trình (7), (8) và chọn nghiệm chấp nhận được, ta có :

$P_{NH_3} = 152$ atm khi P = 500 atm và $P_{NH_3} = 421,6$ atm khi P = 1000 atm.

Nếu gọi $\alpha$ , $\alpha$' là phần của hỗn hợp ban đầu ($N_2 + 3H_2$) đã chuyển hoá thành $NH_3$ ở áp suất 500 atm và 1000 atm, ta có :

$$\frac{\alpha}{2-\alpha} = \frac{152}{500} \quad (9)$$

$$\frac{\alpha'}{2-\alpha'} = \frac{421,6}{1000} \quad (10)$$

Giải (9) và (10) ta được : $\alpha = 46,22\ \%$; $\alpha' = 59,31\%$

*Bài tập 4.2*

Ở nhiệt độ cao, khí hiđro florua bị phân li một phần thành hiđro và flo theo phương trình phản ứng :

$$2HF \rightleftharpoons H_2 + F_2$$

Ở 1000 $^oC$ hằng số cân bằng $K_P = 1,00.10^{-13}$. Tính nồng độ các chất khi thực hiện sự phân li 1 mol hiđro florua ở 1000 $^oC$ trong một bình kín thể tích 2 *l*.

*Lời giải :*

$$\frac{[H_2].[F_2]}{[HF]^2} = K_C = K_P = 1,00.10^{-13} \quad (1)$$

Theo hệ số của phương trình phản ứng :

$$[H_2] = [F_2] \quad (2)$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ :

$$[HF] + 2[F_2] = 1:2 = 0,5\ mol.l^{-1}$$

$$[HF] = 0,5 - 2[F_2] \quad (3)$$

Thay (2) và (3) vào (1) ta được :

$$\frac{[F_2]^2}{(0,5-2[F_2])^2} = 1,00.10^{-13} \quad (4)$$

Vì K quá nhỏ nên ta có thể bỏ qua số hạng $2[F_2]$ ở mẫu số và (4) trở thành :

$$\frac{[F_2]^2}{(0,50)^2} = 1,00.10^{-13}.$$

$[F_2] = [H_2] = 1,58.10^{-7}$ M ; $[HF] \approx 0,50$ M.

Kết quả tính cho thấy việc giải gần đúng ở trên là hợp lí.

Trong trường hợp các chất phản ứng và các sản phẩm là các khí thực thì việc thiết lập hằng số cân bằng cũng giống như công việc đã được trình bày ở trên. Điểm khác là, ở đây phải thay $a_i = \frac{f_i}{P_o}$. Biểu thức của hằng số cân bằng có dạng :

$$K_f = \left[\prod f_i^{\nu_i}\right] P_o^{-\Delta\nu} \qquad (4.18)$$

Cũng như $K_P$ , $K_f$ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

### 4.2.2.2. Cân bằng đồng thể trong pha lỏng

Nếu các chất phản ứng và các sản phẩm hoàn toàn trộn lẫn vào nhau ở trạng thái lỏng và dung dịch được coi như lí tưởng thì trong biểu thức của hóa thế của chất i, ta thay $a_i = x_i$ ($x_i$ – phần mol của chất nguyên chất i trong hỗn hợp lỏng).

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln x_i$$

Khi đó (4.8) trở thành :

$$\Pi x_i^{\nu_i} = K_x(T) \qquad (4.19)$$

Quan hệ giữa $K_x$ và $\Delta G_o$ của phản ứng được biểu thị bởi hệ thức :

$$\Delta G^o = -RT\ln K_x \qquad (4.20)$$

Thí dụ, đối với phản ứng :

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)}$$

$$K_x(T) = \frac{x_{este} . x_{nước}}{x_{axit} . x_{rượu}}$$

Trong trường hợp dung dịch không phải là lí tưởng thì $a_i = \gamma_i x_i$ và biểu thức của hằng số cân bằng có dạng :

$$K_x = \prod(x_i\gamma_i)^{\nu_i} = \prod x_i^{\nu_i}\gamma_i^{\nu_i} \qquad (4.21)$$

Trong trường hợp đặc biệt, phản ứng diễn ra trong dung dịch nước loãng thì có thể coi hoạt độ của chất tan bằng nồng độ mol của nó ($a_i = \frac{C_i}{C_o}$, $C_o = 1\ mol.l^{-1}$)

Thí dụ, đối với phản ứng :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K(T) = \frac{a_{CH_3COO^-}.a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}.a_{H_2O}} = K_c(T) = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}.\frac{1}{C_o}$$

$a_{H_2O} \approx 1$

## 4.2.3. CÂN BẰNG HÓA HỌC DỊ THỂ

Trong trường hợp này, cách viết biểu thức của hằng số cân bằng phụ thuộc vào bản chất của các pha có mặt trong hệ phản ứng.

### 4.2.3.1. Hệ phản ứng gồm một pha lỏng và một pha khí

Khi viết biểu thức của hằng số cân bằng, ta thay hoạt độ của các chất khí nguyên chất bằng áp suất phần của chúng và thay hoạt độ của các chất trong pha lỏng bằng phân số mol của chúng, hoặc bằng nồng độ mol nếu là dung dịch nước loãng.

Thí dụ : Đối với cân bằng sau đây trong dung dịch nước :

$$Ce^{4+}_{(aq)} + \frac{1}{2}H_{2(k)} \rightleftharpoons Ce^{3+}_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

$$K(T) = \frac{a_{Ce^{3+}}.a_{H^+}}{a_{Ce^{4+}}.a_{H_2}^{1/2}} = \frac{[Ce^{3+}][H^+]}{[Ce^{4+}]}.\frac{1}{C_o}.\frac{P_o^{1/2}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

### 4.2.3.2. Hệ phản ứng gồm một hay nhiều pha rắn và một pha khí

Xét cân bằng :

$$CaCO_{3(r)} \rightleftharpoons CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

$$K(T) = \frac{a_{CaO}.a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}}$$

Nếu chấp nhận $CO_2$ là khí lí tưởng thì hoạt độ của nó bằng áp suất của nó. CaO và $CaCO_3$ được coi như các chất rắn nguyên chất ; hoạt độ của chúng bằng đơn vị. Như vậy :

$$K(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_o}$$

#### 4.2.3.3. Hệ phản ứng gồm một pha lỏng và nhiều pha rắn

Trong trường hợp này, khi viết biểu thức của hằng số cân bằng chỉ cần để ý đến phân số mol của các chất tan trong pha lỏng. Nếu là dung dịch nước loãng thì có thể thay phân số mol của các chất tan bằng nồng độ mol.

Thí dụ : $Ag_2CrO_{4(r)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)}$

$$K_C(T) = \frac{[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]}{C_o^3}$$

## 4.3. QUAN HỆ GIỮA BIẾN THIÊN ENTANPI TỰ DO VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Xét phản ứng sau đây giữa các chất khí, được coi như lí tưởng, ở nhiệt độ và áp suất không đổi :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2'$$

Biến thiên entanpi tự do của phản ứng là :

$$\Delta G = \left(\nu_1' \overline{G}_{A_1'} + \nu_2' \overline{G}_{A_2'}\right) - \left(\nu_1 \overline{G}_{A_1} + \nu_2 \overline{G}_{A_2}\right)$$

Nếu mỗi chất phản ứng và mỗi sản phẩm phản ứng đều có áp suất phần bằng $P_o$ = 1 atm thì biến thiên entanpi tự do của phản ứng sẽ bằng hiệu các entanpi tự do tiêu chuẩn của các sản phẩm phản ứng và của các chất đầu :

$$\Delta G^o = \left(\nu_1' \overline{G}^o_{A_1'} + \nu_2' \overline{G}^o_{A_2'}\right) - \left(\nu_1 \overline{G}^o_{A_1} + \nu_2 \overline{G}^o_{A_2}\right)$$

Như vậy :

$$\Delta G - \Delta G^o = \left(\nu_1'\left(\overline{G}_{A_1'} - \overline{G}^o_{A_1'}\right) + \nu_2'\left(\overline{G}_{A_2'} - \overline{G}^o_{A_2'}\right)\right) - \left(\nu_1\left(\overline{G}_{A_1} - \overline{G}^o_{A_1}\right) + \nu_2\left(\overline{G}_{A_2} - \overline{G}^o_{A_2}\right)\right) \quad (4.22)$$

Từ (2.28 b) ta tính được hiệu entanpi tự do của một mol khí lí tưởng ở áp suất phần P atm và ở áp suất phần $P_o$ = 1atm.

$$\overline{G} - \overline{G}^o = RT \ln \frac{P}{P_o} \tag{4.23}$$

Thay (4.23) vào (4.22) ta được :

$$\Delta G - \Delta G^o = RT \ln \frac{P_{A_1}^{\nu_1'} P_{A_2}^{\nu_2'}}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2}} . P_o^{-\Delta\nu}$$

với : $$\Delta\nu = \left(\nu_1' + \nu_2'\right) - \left(\nu_1 + \nu_2\right)$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{P_{A_1}^{\nu_1'} P_{A_2}^{\nu_2'}}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2}} . P_o^{-\Delta\nu} \tag{4.24}$$

Vì $$\Delta G^o = -RT \ln K_P$$

nên (4.24) trở thành :

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{P_{A_1}^{\nu_1'} P_{A_2}^{\nu_2'}}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2}} . P_o^{-\Delta\nu} - \ln K_P \right) \tag{4.25}$$

Đối với các phản ứng hoá học diễn ra ở điều kiện nhiệt độ và thể tích không đổi trong hỗn hợp khí lí tưởng hoặc dung dịch lí tưởng, ta có hệ thức tương tự biểu thị biến thiên của năng lượng tự do ΔF. Trong trường hợp này thành phần của hệ được biểu thị bằng các nồng độ.

$$\Delta F = RT \left( \ln \frac{C_{A_1}^{\nu_1'} C_{A_2}^{\nu_2'}}{C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2}} . C_o^{-\Delta\nu} - \ln K_C \right) \tag{4.26}$$

Các phương trình (4.25) và (4.26) được gọi là *phương trình đẳng nhiệt của phản ứng hoá học*. Chúng cho phép tính biến thiên entanpi tự do và năng lượng tự do của phản ứng hoá học từ những dữ kiện có liên quan đến cân bằng hoá học và từ đây biết được chiều diễn biến của phản ứng.

*Bài tập 4.3*

Ở 504 K, hằng số cân bằng của phản ứng :

$$2CH_3OH_{(k)} \rightleftharpoons HCOOCH_{3(k)} + 2H_2$$

bằng 0,140. Phản ứng sẽ diễn ra theo chiều nào ở nhiệt độ này nếu hỗn hợp ban đầu có thành phần : 82% rượu, 10% hiđro, còn lại là este. Áp suất của hệ bằng 1,2 atm.

*Lời giải :*

Ở điều kiện đã cho :

$P_{CH_3OH} = 1,2.0,82 = 0,984$ atm ; $P_{H_2} = 1,2.0,10 = 0,12$ atm ;

$P_{HCOOCH_3} = 1,2.0,08 = 0,096$ atm

$$\Delta G_T \text{ (Phản ứng)} = 8,314.504 \left( \ln \frac{0,12^2.0,096}{0,984^2} - \ln 0,14 \right) = -19215 \text{ J.}$$

Phản ứng diễn ra theo chiều thuận.

*Bài tập 4.4.*

Ở T = 600 °C và P = $1,38.10^5 N.m^{-2}$, độ phân li của phosgen theo phản ứng :

$$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$$

bằng 0,9. Phản ứng sẽ diễn ra theo chiều nào nếu áp suất phần của mỗi chất hợp phần đều bằng $1,013.10^5 N.m^{-2}$.

*Lời giải*

Trước hết phải tính hằng số cân bằng của phản ứng. Gọi n là số mol $COCl_2$ đem dùng và P là áp suất của hệ lúc cân bằng.

| | $COCl_2 \rightleftharpoons$ | CO + | $Cl_2$ | Tổng số mol khí |
|---|---|---|---|---|
| Lúc đầu | n | 0 | 0 | n |
| Lúc cân bằng | $n(1-\alpha)$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ | $n(1+\alpha)$ |

$$P_{CO}(\text{lúc cân bằng}) = P_{Cl_2}(\text{lúc cân bằng}) = \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}P = \frac{\alpha P}{1+\alpha}$$

$$P_{COCl_2}(\text{lúc cân bằng}) = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$$

$$K_P = \frac{P_{CO}.P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}}P_o^{-1} = \frac{P\alpha^2}{1-\alpha^2}P_o^{-1}$$; P tính bằng atm, $P_o$ = 1 atm.

$$K_P = \frac{(1,38.10^5 : 1,013.10^5).0,9^2}{1-0,9^2} = 5,80$$

Ở điều kiện khảo sát :

$\Delta G$ (phản ứng) = 8,314.873(ln1−ln5,80) = −12883 J.

Phản ứng diễn ra theo chiều thuận.

*Bài tập 4.5*

Ở 444 °C, hằng số cân bằng của phản ứng :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

bằng 50. Xác định chiều của phản ứng nếu thành phần của hỗn hợp ban đầu là $C_{H_2} = 2\,mol.l^{-1}$, $C_{I_2} = 5\,mol.l^{-1}$ và $C_{HI} = 10\ mol.l^{-1}$

*Lời giải*

Để xác định chiều của phản ứng ta tính độ biến thiên năng lượng tự do $\Delta F$ của phản ứng ở thời điểm ban đầu .

$$\Delta F = 8,314.717\left(\ln\frac{10^2}{2.5} - \ln 50\right) = -9594\,J$$

Phản ứng diễn ra theo chiều thuận.

## 4.4. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG

Khi một phản ứng hoá học đã ở trạng thái cân bằng thì trạng thái này được giữ lâu bao nhiêu cũng được, nếu các yếu tố quyết định cân bằng như nhiệt độ, áp suất, nồng độ ... không thay đổi. Tuy nhiên, nếu một trong các yếu tố này thay đổi, thì sẽ có sự chuyển dịch cân bằng. Hai yếu tố ảnh hưởng quan trọng nhất là nhiệt độ và áp suất.

## 4.4.1. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ. ĐỊNH LUẬT VAN T' HOFF

*"Sự tăng nhiệt độ của một hỗn hợp cân bằng (ở P hay V = const) làm chuyển dịch cân bằng theo chiều của phản ứng thu nhiệt".*

Thí dụ :

$$2NH_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} N_2 + 3H_2 \quad \Delta H^o \text{ (chiều 1)} = +91{,}8 \text{ kJ}$$

Khi T↗ cân bằng chuyển dịch theo chiều 1.

$$2SO_2 + O_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2SO_3 \quad \Delta H^o \text{ (chiều 1)} = -198 \text{ kJ}$$

Khi T↗ cân bằng chuyển dịch theo chiều 2.

Để có thể hiểu vấn đề này một cách định lượng, chúng ta khảo sát việc thiết lập hệ thức liên hệ biến thiên của hằng số cân bằng theo nhiệt độ với hiệu ứng nhiệt của phản ứng trong những trường hợp sau đây :

*1. Cân bằng diễn ra trong pha khí hay cân bằng dị thể khí – rắn*

Như đã biết, ảnh hưởng của nhiệt độ đến biến thiên entanpi tự do của phản ứng hoá học được biểu thị bởi phương trình Gibbs –Helmholtz (2.37b).

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G_T^o}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_T^o}{T^2}$$

Thay $\Delta G_T^o = -RT\ln K_P$ vào đó ta được :

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2} \tag{4.27}$$

Phương trình (4.27) *là phương trình đẳng áp của phản ứng hoá học* hay *phương trình đẳng áp Vant'Hoff.*

$$K_P = K_c\left(\frac{RT}{P_o}\right)^{\Delta\nu} \rightarrow \ln K_P = \ln K_c + \Delta\nu \ln RT - \Delta\nu \ln P_o$$

Lấy đạo hàm đối với T

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{d\ln K_c}{dT} + \frac{\Delta\nu}{T} \rightarrow \frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{d\ln K_P}{dT} - \frac{\Delta\nu}{T}$$

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H_T^o - \Delta\nu RT}{RT^2} = \frac{\Delta U_T^o}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_T^o}{RT^2} \qquad (4.28)$$

Phương trình (4.28) là *phương trình đẳng tích của phản ứng hoá học* hay *phương trình đẳng tích Vant'Hoff.*

*2) Cân bằng diễn ra trong pha lỏng*

Bằng phương pháp tương tự như ở trên ta tìm được :

a) $$\frac{d\ln K_x}{dT} = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2} \qquad (4.29)$$

b) $$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2}$$ (khi cân bằng diễn ra trong dung dịch nước loãng) (4.30)

Các phương trình (4.27), (4.28), (4.29) và (4.30) cho thấy một cách định lượng ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự chuyển dịch cân bằng.

Khi $\Delta H_T^o > 0$ và $\Delta U_T^o > 0$ thì $K_P$ và $K_c$ và $K_X$ đồng biến với T. Sự tăng nhiệt độ làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.

Khi $\Delta H_T^o < 0$ và $\Delta U_T^o < 0$ thì $K_P$, $K_c$ và $K_X$ nghịch biến với T. Sự tăng nhiệt độ làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, tức là chiều thu nhiệt.

Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng lnK là một hàm afin của $\frac{1}{T}$ trong một khoảng nhiệt độ rộng. Điều này có nghĩa là $\Delta H_T^o$ được coi như một hằng số trong một khoảng nhiệt độ rộng.

Như vậy, khi tích phân các phương trình (4.27), (4.28), (4.29) và (4.30) ta được :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^o(\Delta U^o)}{RT} + \text{const} \qquad (4.31)$$

Nếu lấy tích phân trong giới hạn $T_1$, $K_1$ và $T_2$, $K_2$ thì được :

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^o(\Delta U^o)}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (4.32)$$

Các phương trình (4.31) và (4.32) được dùng để tính $\Delta H^o(\Delta U^o)$ dựa vào biến thiên hằng số cân bằng khi nhiệt độ thay đổi và để tính hằng số cân bằng ở những nhiệt độ khác nhau.

*Bài tập 4.6*

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số cân bằng của phản ứng :

$$CO_{(k)} + H_2O_{(k)} \rightleftharpoons H_{2(k)} + CO_{2(k)}$$

được biểu thị bởi phương trình kinh nghiệm :

$$\lg K_P = \frac{2116}{T} - 0,783\lg T + 0,00043T$$

1) Tìm hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn của phản ứng ở 25 $^oC$.

2) Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng trong khoảng 800 - 1000 $^oC$, nếu chấp nhận rằng trong khoảng nhiệt độ này hiệu ứng nhiệt của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ.

*Lời giải*

1) Chuyển $\lg K_P$ sang $\ln K_P$.

$$\ln K_P = \frac{2,303.2116}{T} - 0,783\ln T + 2,303.0,00043T$$

Lấy đạo hàm theo nhiệt độ ta được :

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = -\frac{2,303.2116}{T^2} - \frac{0,783}{T} + 2,303.0,00043 = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

Suy ra :

$$\Delta H^o = -2,303.2116R - 0,783RT + 2,303.0,00043RT^2$$

Ở T = 298 K, $\Delta H^o_{298} = -2,303.2116.8,314 - 0,783\ .8,314.298 + 2,303.0,00043.8,314.298^2$

$= -41724$ kJ

2) Theo (4.32) ta có :

$$\Delta H^o = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

Ở $T_1 = (273 + 800)K$, $lgK_{P,1073} = 0,0093$ và ở $T_2 = (273 + 1000)K$, $lgK_{P,1273} = -0,2215$.

Như vậy, trong khoảng nhiệt độ 1073 –1273K :

$$\Delta H^o = \frac{8,314.1073.1273}{1273 - 1073}.2,303(-0,2215 - 0,0083) = -3000 \text{ J}$$

*Bài tập 4.7.*

Hằng số cân bằng của phản ứng :

$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}S_{2(k)} \rightleftharpoons H_2S_{(k)}$$

Ở một số nhiệt độ là như sau :

| T, K | 1023 | 1218 | 1362 | 1474 | 1667 |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_P$ | 112,7 | 20,18 | 7,98 | 4,31 | 1,81 |

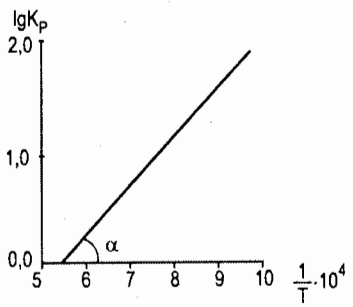
Giải thích kết quả thực nghiệm trên.

*Lời giải*

Hằng số cân bằng của phản ứng giảm khi nhiệt độ tăng, vậy phản ứng phải phát nhiệt. Ta tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng trong khoảng nhiệt độ 1023-1667 K từ các dữ kiện đã cho để xác nhận kết luận này. Từ các dữ kiện đã cho, ta có :

| T,K | 1023 | 1218 | 1362 | 1474 | 1667 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{T}.10^4$ | 9,775 | 8,210 | 7,342 | 6,789 | 5,999 |
| $lgK_P$ | 2,052 | 1,305 | 0,902 | 0,634 | 0,257 |

Từ các kết quả này, vẽ đường biểu diễn của hàm $lgK_P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (xem hình 4.1)




**Hình 4.1**

Đường biểu diễn là một đường thẳng có :

$$\text{tg}\,\alpha = \frac{2,052 - 0,257}{(9,775 - 5,999).10^{-4}} = -\frac{\Delta H}{2,303R}$$

$\Delta H = -91,02$ kJ

Phản ứng là phát nhiệt, kết luận ở trên là đúng.

## 4.4.2. ẢNH HƯỞNG CỦA ÁP SUẤT. ĐỊNH LUẬT LE CHALELIER[1]

*"Sự tăng áp suất của một hỗn hợp cân bằng (ở T = const) làm chuyển dịch cân bằng theo chiều làm giảm số mol các khí".*

Thí dụ : Phản ứng

$$CO_{(k)} + 2H_{2\,(k)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3OH_{(k)}$$

chuyển dịch theo chiều 1 khi tăng áp suất.

Phản ứng :

$$Fe_3O_{4(r)} + CO_{(k)} \rightleftharpoons 3FeO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

không chịu ảnh hưởng của áp suất.

Từ (4.13) ta có :

$$K_x(T, P) = K_P \left(\frac{P_o}{P}\right)^{\Delta\nu}$$

$$\ln K_x(T,P) = \ln K_P - \Delta\nu \ln P + \Delta\nu \ln P_o$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial P}\right)_T - \frac{\Delta\nu}{P}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta\nu}{P} \qquad (4.33)$$

Phương trình (4.33) cho thấy:

1) Đối với các phản ứng diễn ra với sự giảm số mol khí ($\Delta\nu < 0$) thì khi P tăng, $K_x$ tăng, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận (chiều làm giảm số mol khí hay làm giảm áp suất).

---

[1] Nhà hoá học Pháp

2) Đối với các phản ứng diễn ra với sự tăng số mol khí ($\Delta v > 0$) thì khi P tăng, $K_x$ giảm, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch (chiều làm giảm áp suất).

*Bài tập 4.8*

Xét một hỗn hợp khí cân bằng do sự nhiệt phân $COCl_2$ ở nhiệt độ T theo phương trình phản ứng :

$$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$$

Ở nhiệt độ này, độ phân li của $COCl_2$ là 0,25, áp suất tổng cộng là P = 1 atm, thể tích của hỗn hợp là V.

Người ta thêm vào hỗn hợp này cùng một thể tích đó của $Cl_2$ ở nhiệt độ T, áp suất 1 atm, rồi nén cho thể tích của hệ trở lại như cũ (bằng V). Tính độ phân li của $COCl_2$ và giải thích kết quả thu được.

*Lời giải*

Gọi n là số mol lúc đầu của $COCl_2$, $\alpha$ là độ phân li của $COCl_2$ ở nhiệt độ T và áp suất P = 1 atm.

| | $COCl_2 \rightleftharpoons$ | CO + | $Cl_2$ | Tổng số mol khí |
|---|---|---|---|---|
| Thời điểm đầu | n | 0 | 0 | n |
| Thời điểm cuối | $n(1-\alpha)$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ | $n(1+\alpha)$ |
| Áp suất phần $P_i$ ở thời điểm cuối | $P\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ | $P\frac{\alpha}{1+\alpha}$ | $P\frac{\alpha}{1+\alpha}$ | |

$$K_P = \frac{P_{CO}.P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} P_o^{-1} = P.\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_o^{-1} \quad (P_o = 1 atm)$$

Thay các trị số của P, $P_o$ và $\alpha$ vào phương trình trên ta được $K_P(T) = \frac{1}{15}$.

Số mol $Cl_2$ được thêm vào hỗn hợp là $n(1+\alpha) = 1,25\ n$.

Gọi P' là áp suất của hỗn hợp cân bằng mới ở nhiệt độ T, thể tích V và $\alpha$ là độ phân li của $COCl_2$ ở điều kiện mới ta có :

| | $COCl_2 \rightleftharpoons$ | CO | + $Cl_2$ | Tổng số mol khí |
|---|---|---|---|---|
| Thời điểm đầu | n | 0 | 1,25 n | 2,25 n |
| Thời điểm cuối | $n(1-\alpha')$ | $n\alpha'$ | $n(\alpha'+1,25)$ | $n(\alpha'+2,25)$ |
| Áp suất phần $P_i$ ở thời điểm cuối | $P'\frac{1-\alpha'}{\alpha'+2,25}$ | $P'\frac{\alpha'}{\alpha'+2,25}$ | $P'\frac{\alpha'+1,25}{\alpha'+2,25}$ | |

$$K_P = P'.\frac{\alpha'(\alpha'+1,25)}{(1-\alpha')(\alpha'+2,25)} = \frac{1}{15} \qquad (1)$$

Nếu để ý rằng ở nhiệt độ T, thể tích V , áp suất tỉ lệ với số mol các khí, ta có :

$$\frac{P'}{P} = P' = \frac{\alpha'+2,25}{1,25} \qquad (2)$$

Thay (2) vào (1) ta được : $\frac{\alpha'(\alpha'+1,25)}{1,25(1-\alpha')} = \frac{1}{15}$

hay $12\alpha'^2 + 16\alpha' - 1 = 0$

$\alpha' = 0,06$

Thay giá trị này vào (2) ta được :

P' = 1,85 atm.

Độ phân li của $COCl_2$ giảm vì cân bằng đã chuyển theo chiều nghịch do sự tăng áp suất.

Hai định luật trên là hai khía cạnh của một nguyên lí tổng quát về sự chuyển dịch cân bằng : nguyên lí Le Chatelier.

Nguyên lí được phát biểu như sau : *"Khi một hệ đã ở vào trạng thái cân bằng bền, sự thay đổi một yếu tố cân bằng làm chuyển dịch cân bằng theo chiều chống lại sự thay đổi đó."*

Nguyên lí Le Chatelier cho biết ảnh hưởng của các yếu tố khác, ngoài nhiệt độ và áp suất, đến sự chuyển dịch cân bằng. Nếu cân bằng của một quá trình phụ thuộc vào các trường ngoài như điện trường, từ trường hoặc trọng trường, thì biến thiên của các trường này cũng làm tăng cường quá trình theo chiều làm giảm ảnh hưởng của tác dụng đó. Sự đưa thêm vào hệ một lượng bổ sung của một trong các chất hợp phần của phản ứng cũng có ảnh hưởng hoàn toàn tương tự, và ta có thể khẳng định điều này bằng cách khảo sát hằng số cân bằng (xem bài tập 4.8).

Nhiệt động hoá học cho phép xác định một cách định lượng tất cả những ảnh hưởng đó, ngay cả trong trường hợp mà nguyên lí Le Chatelier tỏ ra bất lực.

*Bài tập 4.9*

Cân bằng :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

sẽ chuyển theo chiều nào khi : a) Người ta cho thêm agon vào hỗn hợp cân bằng nhưng giữ cho thể tích không đổi. b) Người ta thêm agon vào hỗn hợp cân bằng nhưng giữ cho áp suất không đổi.

*Lời giải*

a) Ta có :

$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2 P_o^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{n_{NH_3}^2 P_o^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3}\left(\frac{V}{RT}\right)^2$$ V: Thể tích của hệ

Vì V = const, $K_P$ = const do T = const nên $K_n = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2}.n_{H_2}^3}$ = const. Như vậy, có sự tăng áp suất của hệ nhưng không có sự chuyển dịch cân bằng.

b) $$K_P = K_n \left(\frac{V}{RT}\right)^2 P_o^2$$

Nếu P = const thì sự thêm agon làm tăng V. $K_P$ = const, $\left(\frac{V}{RT}\right)^2$ tăng, vậy $K_n$ phải giảm. Sự thêm agon làm chuyển dịch cân bằng theo chiều nghịch (chiều làm phân li $NH_3$).

*Chú thích :*

Trong trường hợp này, ta không thể dựa vào nguyên lí Le Chatelier để dự đoán chiều diễn biến của phản ứng.

# BÀI TẬP

**4.1.** 1) Ở 63 °C hằng số cân bằng $K_P$ của phản ứng :

$$N_2O_{4(k)} \rightleftharpoons 2NO_{2(k)}$$

là 1,27; P tính bằng atm. Tính thành phần của hỗn hợp (phần mol) khi áp suất tổng cộng lần lượt bằng 1 atm và 10 atm. Qua đây có thể rút ra kết luận gì về ảnh hưởng của áp suất đến sự chuyển dịch cân bằng ?

2) Ở nhiệt độ 27 °C và áp suất 1 atm, độ phân li của $N_2O_4$ là 20%. Phản ứng trên là phát nhiệt hay thu nhiệt ?

*Đáp số : 1) Ở P = 1 atm :* $X_{NO_2} = 0,66,$ $X_{N_2O_4} = 0,34$

*Ở P = 10 atm :* $X_{NO_2} = 0,30,$ $X_{N_2O_4} = 0,70$

**4.2.** Hằng số cân bằng của phản ứng :

$$CO_{(k)} + H_2O_{(k)} \rightleftharpoons CO_{2(k)} + H_{2(k)}$$

bằng 0,63 ở 986 °C. Người ta cho vào một bình ở nhiệt độ đó một hỗn hợp gồm 1 mol hơi nước và 3 mol oxit cacbon. Áp suất tổng cộng lúc đầu là 2 atm. Hãy tính :

a) Áp suất tổng cộng lúc cân bằng.

b) Số mol hiđro lúc cân bằng.

c) Áp suất phần mỗi khí trong hỗn hợp cân bằng.

*Đáp số : a) 2 atm; b) 0,68 mol; c)* $P_{H_2O} = 0,16\ atm, P_{CO_2} = P_{H_2} = 0,34\ atm$ , $P_{CO} = 1,16\ atm.$

**4.3.** Xác định khả năng diễn biến của phản ứng:

$$2CH_{4(k)} \rightarrow C_2H_{2(k)} + 3H_{2\ (k)}$$

ở điều kiện tiêu chuẩn từ các dữ kiện sau đây :

| Chất | $CH_{4(k)}$ | $C_2H_{2(k)}$ | $H_{2(k)}$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta H_s^o$, kJ.mol$^{-1}$ | –74,81 | 226,02 | 0 |
| $S^o$, J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ | 186,31 | 200,83 | 130,52 |

**4.4.** Tính áp suất cân bằng của $CO_2$ trên $CaCO_3$ ở 25 °C từ các dữ kiện sau đây :

| Chất | $CO_{2(k)}$ | $CaO_{(r)}$ | $CaCO_{3(r)}$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta G^o_{s,298}$ kJ.mol$^{-1}$ | –394,38 | –602,5 | –1127,59 |

*Đáp số : $2,5.10^{-23}$ atm*

**4.5.** Hằng số cân bằng của phản ứng

$$H_{2(k)} + I_{2(k)} \rightleftharpoons 2HI_{(k)}$$

ở 699 K là 55,3 ; các áp suất phần tính ra bar.

Người ta cho 1 mol $H_2$ và 1 mol $I_2$ vào một bình cầu thể tích V lít ở nhiệt độ nói trên. Tính lượng HI thu được.

*Đáp số : 1,5762 mol hay 201,6 g.*

**4.6.** Phản ứng tách $H_2$ của rượu isopropilic để cho axeton

$$CH_3CHOHCH_{3(k)} \rightleftharpoons CH_3COCH_{3(k)} + H_{2(k)}$$

được thực hiện ở áp suất $0,947.10^5$ Pa và 452K với sự có mặt của một chất xúc tác. Khi có cân bằng độ phân li $\alpha$ bằng 0,564.

Tính $\Delta G^o$ của phản ứng.

*Đáp số : 3,088 kJ.*

**4.7.** Hằng số cân bằng của phản ứng

$$CO_{(k)} + H_2O_{(k)} \rightleftharpoons CO_{2(k)} + H_{2(k)}$$

bằng 10 ở 690 °C và $\Delta H = -42,68$ kJ

Tính áp suất phần của mỗi khí lúc có cân bằng khi người ta trộn 0,2 mol $H_2O$ và 0,4 mol CO trong một bình có thể tích 5 l ở 500 K.

*Đáp số : $P_{CO_2} = P_{H_2} = 1,63.10^5 Pa$ , $P_{CO} = 1,65.10^5 Pa$, $P_{H_2O} = 10^3 Pa$.*

**4.8.** Xét ảnh hưởng của sự tăng áp suất và sự giảm nhiệt độ đến các cân bằng sau đây :

| | $\Delta H^o$ (kJ) |
|---|---|
| $N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightleftharpoons 2NH_{3(k)}$ | –92,07 |
| $CO_{(k)} + 2H_{2(k)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(k)}$ | –90,81 |
| $2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$ | –571,67 |
| $Cl_{2(k)} + H_2O_{(k)} \rightleftharpoons 2HCl_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)}$ | +67,79 |
| $CO_{(k)} + H_2O_{(k)} \rightleftharpoons CO_{2(k)} + H_{2(k)}$ | –42,68 |
| $CH_{4(k)} + H_2O_{(k)} \rightleftharpoons CO_{(k)} + 3H_{2(k)}$ | + 206,32 |

**4.9.** Người ta cho

| Chất | $Br^-_{(aq)}$ | $Br^-_{3(aq)}$ | $Br_{2(aq)}$ | $Br_{2(l)}$ | $Br_{2(k)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\mu^o$ (J.mol$^{-1}$) | –102 840 | –105 755 | 4088 | 0 | 3143 |

1) Tính hằng số cân bằng của phản ứng

$$Br_{2(aq)} + Br^-_{(aq)} \rightleftharpoons Br^-_{3(aq)}$$

2) Tính nồng độ của $Br_2$ $Br^-$, $Br^-_3$ cũng như áp suất của $Br_2$ khi người ta thêm một lượng dư $Br_2$ lỏng vào một dung dịch nước KBr có nồng độ 1 mol.l$^{-1}$.

*Đáp số. 1) 16,85. 2)* $[Br^-_{(aq)}] = 0{,}24$ *mol.l*$^{-1}$; $[Br_{2(aq)}] = 0{,}192$ *mol.l*$^{-1}$ ;

$[Br^-_{3(aq)}] = 0{,}76$ *mol.l*$^{-1}$, $P_{Br_2(k)} = 0{,}28$ *bar.*

**4.10.** 1) Cho phản ứng :

$$CuBr_{2(r)} \rightleftharpoons CuBr_{(r)} + \frac{1}{2}Br_{2(k)}$$

Ở trạng thái cân bằng $P_{Br_2}$ = 5,1 mmHg khi T = 450 K và $P_{Br_2}$ =510 mmHg, khi T = 550 K.

Tính $\Delta H^o$ và $\Delta S^o$ của phản ứng.

2) Người ta cho 0,2 mol $CuBr_{2(r)}$ vào 1 bình rỗng có V = 2,24 l ở 550 K. Tính số mol $Br_2$. Khi V bằng bao nhiêu thì $CuBr_2$ chuyển hoá hết.

*Đáp số : 1) $\Delta H^o = 47,4\ kJ.mol^{-1}$; $\Delta S^o = 84,5\ J.K^{-1}.mol^{-1}$. 2) 0,033 mol; 6,7 l.*

**4.11.** Ở 1000 K phản ứng :

$$CO_{(k)} + H_2O_{(k)} \rightleftharpoons CO_{2(k)} + H_{2(k)}$$

diễn ra theo chiều nào nếu thành phần của hỗn hợp ban đầu(tính ra % mol) là : CO –10%; $H_2O$-25%; $CO_2$-3%; $H_2$-10%; $N_2$-52%. Ở nhiệt độ này $K_P$ = 1,39. Áp suất của hệ là 1 atm.

**4.12.** Cho phản ứng :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Ở 450 °C, $K_P = 5,2.10^{-5}$, các áp suất được biểu thị bằng atm.

1) Xác định tỉ lệ của nitơ và hiđro của hỗn hợp ban đầu để cho số mol amoniac là cực đại lúc cân bằng.

2) Người ta trộn 0,1 mol $N_2$ và 0,3 mol $H_2$ ở 450 °C trong một bình 0,1 l. Tính số mol các chất lúc cân bằng.

3) Ở T = const, cân bằng được thiết lập trong một bình thể tích V : áp suất tổng cộng P, áp suất phần của nitơ $P_{N_2}$ . Người ra ghép bình này với một bình, cũng có thể tích V, chứa nitơ ở áp suất P rồi tháo bỏ vách ngăn giữa hai bình. Cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nào ?

*Đáp số 1) 1 mol $N_2$, 3 mol $H_2$, 2) $n_{N_2} = 6.10^{-2}$ mol; $n_{H_2} = 18.10^{-2}$ mol; $n_{NH_3} = 8.10^{-2}$ mol.*

# Chương 5

# CƠ SỞ CỦA ĐỘNG HOÁ HỌC

Nhiệt động lực hoá học cho phép giải quyết một vấn đề quan trọng đầu tiên về các phản ứng hoá học. Đó là vấn đề khả năng và mức độ diễn biến của một phản ứng hoá học theo một chiều xác định. Tuy nhiên, để có thể sử dụng được một phản ứng hoá học thì không thể chỉ biết khả năng diễn biến của nó mà còn phải biết cả tốc độ diễn biến của nó trong những điều kiện cụ thể xác định.

Việc nghiên cứu tốc độ phản ứng là nhiệm vụ của bộ môn Động hoá học.

## 5.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA CƠ BẢN

### 5.1.1. PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ VÀ PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Các phản ứng hoá học có thể là đồng thể hay dị thể. *Phản ứng được gọi là đồng thể khi chúng diễn ra trong hệ một pha*. Đó là phản ứng giữa các chất khí, giữa các chất lỏng hoàn toàn trộn lẫn với nhau, các phản ứng trong dung dịch. Phản ứng đồng thể bao giờ cũng diễn ra trong toàn bộ thể tích của hệ phản ứng. Thí dụ, khi trộn đều một dung dịch axit sunfuric loãng với một dung dịch natri thiosunfat thì lưu huỳnh được giải phóng từ phản ứng :

$$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$$

làm đục toàn bộ thể tích của hệ phản ứng.

*Các phản ứng dị thể diễn ra giữa các chất ở vào những pha khác nhau :* rắn -lỏng, khí-lỏng ... Trong trường hợp này, phản ứng chỉ diễn ra ở ranh giới phân chia các pha của hệ. Thí dụ, khi cho một mẩu kẽm vào một dung dịch axit clohiđric, các bọt khí hiđro chỉ thoát ra từ bề mặt kim loại.

Trong các phần tiếp theo, chúng ta chỉ xét các phản ứng đồng thể.

### 5.1.2. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

Tốc độ của một phản ứng hoá học là độ biến thiên nồng độ của *một chất của phản ứng trong một đơn vị thời gian.*

Người ta phân biệt hai loại tốc độ phản ứng : *Tốc độ trung bình* và *tốc độ tức thời*.

Xét phản ứng :

$$A_1 + A_2 \longrightarrow A_1' + A_2'$$

Giả sử ở thời điểm t, nồng độ của các chất lần lượt là $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_1']$ và $[A_2']$; ở thời điểm $t + \Delta t$ ($\Delta t > 0$) nồng độ của chúng lần lượt bằng $[A_1] + \Delta[A_1]$ ; $[A_2] + \Delta[A_2]$ ; $[A_1'] + \Delta[A_1']$ ; $[A_2'] + \Delta[A_2']$ ; $\Delta[A_1]$, $\Delta[A_2] < 0$ ; $\Delta[A_1']$,$\Delta[A_2'] > 0$). Theo định nghĩa, tốc độ trung bình của phản ứng $V_{tb}$ là :

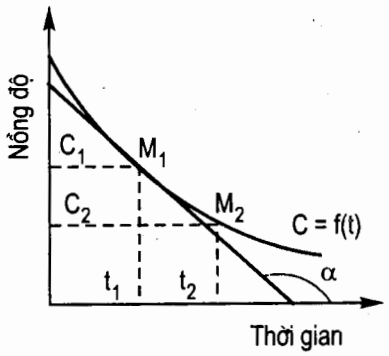
$$V_{tb} = -\frac{\Delta[A_1]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A_2]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[A_1']}{\Delta t} = +\frac{\Delta[A_2']}{\Delta t} \qquad (5.1)$$

(dấu "-" được dùng để cho $V_{tb}$ có trị số dương).

Sự thay đổi liên tục nồng độ của các chất trong quá trình phản ứng dẫn tới sự thay đổi liên tục tốc độ phản ứng. Vì vậy, người ta thường dùng tốc độ tức thời thay cho tốc độ trung bình. *Nó bằng giá trị tuyệt đối của đạo hàm bậc nhất của nồng độ một chất của phản ứng theo thời gian :*

$$v = \lim_{\Delta t \to 0} v_{tb} = -\frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{d[A_2]}{dt} = +\frac{d[A_1']}{dt} = +\frac{d[A_2']}{dt} \qquad (5.2)$$

Trên hình 5.1 có trình bày đồ thị của sự phụ thuộc của nồng độ một chất phản ứng A vào thời gian. Tốc độ trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian ($t_1$, $t_2$) bằng $-\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$, còn tốc độ tức thời của phản ứng ở thời điểm $t_1$ bằng – tgα.




**Hình 5.1.** Sự biến thiên của nồng độ một chất phản ứng theo thời gian

Ở thí dụ này, giá trị của tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào việc chọn chất nào trong phản ứng làm chất chỉ thị của tốc độ vì các hệ số trong phương trình phản ứng đều bằng nhau.

Trong trường hợp tổng quát, khi phương trình phản ứng có dạng :

$$\sum \nu_i A_i \rightarrow \sum \nu_i' A_i'$$

thì để cho tốc độ phản ứng luôn luôn đơn giá khi ta thay đổi chất chỉ thị của tốc độ, ta phải thay hệ thức (5.2) bằng hệ thức sau đây :

$$v = -\frac{1}{\nu_i}\frac{d[A_i]}{dt} = +\frac{1}{\nu_i'}\frac{d[A_i']}{dt} \qquad (5.3)$$

Khi phản ứng diễn ra trong pha khí và các khí được coi như khí lí tưởng thì ta có thể biểu thị tốc độ phản ứng thông qua áp suất phần của mỗi khí trong phản ứng vì $P_{A_i} = [A_i]RT$. Khi đó :

$$v = -\frac{1}{\nu_i RT}\frac{dP_{A_i}}{dt} = +\frac{1}{\nu_i' RT}\frac{dP_{A_i'}}{dt} \tag{5.4}$$

Trong hệ đơn vị SI, đơn vị của v là $mol.m^{-3}.s^{-1}$

Thông thường, người ta dùng đơn vị $mol.l^{-1}$ (thời gian)$^{-1}$. Tuỳ theo điều kiện thí nghiệm, đơn vị của thời gian có thể là giây, phút, ngày và cả năm nữa.

Tốc độ của các phản ứng hoá học khác nhau trong một phạm vi rất rộng. Các phản ứng địa hoá là các phản ứng chậm nhất, chúng kéo dài tới hàng thế kỉ, thậm chí hàng nghìn năm. Các phản ứng nổ lại diễn ra rất nhanh, chỉ trong vòng một phần vạn giây.

*Chú thích*

Định nghĩa về tốc độ phản ứng ở trên chỉ đúng khi thể tích của hệ phản ứng là cố định, Trong thực tế, điều kiện này thường không được bảo đảm. Vì vậy, trong trường hợp tổng quát, người ta không định nghĩa tốc độ phản ứng như là biến thiên nồng độ của một chất phản ứng, mà là biến thiên *tiến độ* của phản ứng. Tiến độ $\xi$ (kxi) của phản ứng :

$$\sum \nu_i A_i \longrightarrow \sum \nu_i' A_i'$$

được định nghĩa từ hệ thức :

$$-\frac{1}{\nu_i} dn_{A_i} = +\frac{1}{\nu_i'} dn_{A_i'} = d\xi \tag{5.5}$$

$dn_{A_i}, dn_{A_i'}$ : biến thiên số mol của các chất $A_i$, $A_i'$.

Tốc độ phản ứng bằng đạo hàm của tiến độ phản ứng đối với thời gian :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \tag{5.6}$$

Đây là định nghĩa tổng quát về tốc độ phản ứng.

Trong trường hợp thể tích V của hệ phản ứng không đổi, ta có thể viết

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_i V}\frac{dn_{A_i}}{dt} = +\frac{1}{\nu_i' V}\frac{dn_{A_i'}}{dt}$$

hay
$$v = -\frac{1}{\nu_i}\frac{d[A_i]}{dt} = +\frac{1}{\nu_i'}\frac{d[A_i]}{dt}$$

Để cho đơn giản, trong các phần tiếp sau ta vẫn dùng định nghĩa cũ về tốc độ phản ứng.

## 5.2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy rằng tốc độ của một phản ứng phụ thuộc chủ yếu vào ba yếu tố sau đây :

1) Nồng độ của các chất phản ứng và có khi nồng độ của các sản phẩm (trường hợp của các phản ứng phức tạp) ;

2) Nhiệt độ ;

3) Việc dùng chất xúc tác.

Trong mục này chúng ta chỉ xét hai yếu tố đầu. Yếu tố thứ ba sẽ được xét trong mục 8.

### 5.2.1. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ. KHÁI NIỆM VỀ BẬC PHẢN ỨNG VÀ PHÂN TỬ SỐ

Chúng ta xét một phản ứng giữa các chất ở vào trạng thái khí. Muốn cho tương tác giữa chúng diễn ra được thì trước hết các phân tử của chúng phải va chạm với nhau. Nói chính xác hơn, các phân tử phải lại gần nhau tới một khoảng cách đủ nhỏ để hình thành một phức chất hoạt động[1]. Chỉ khi đó, những sự chuyển electron và những sự sắp xếp lại các nguyên tử mới có thể xảy ra và dẫn tới sự hình thành các phân tử mới.

Hiển nhiên, không phải mọi va chạm đều dẫn đến tương tác. Trong các điều kiện bình thường, số các va chạm trong một centimet khối hệ phản ứng là cực kì lớn, tới $10^{28}$ va chạm trong một giây. Nếu chúng đều dẫn đến phản ứng, thì mọi phản ứng đều xảy ra tức thì. Điều này trái với thực tế ; đa số phản ứng đều diễn ra với một tốc độ hữu hạn.

Ở đây, chúng ta chưa xét vấn đề : những va chạm nào sẽ dẫn đến tương tác – những *va chạm có hiệu quả* (vấn đề này sẽ được xét ở tiểu mục sau) ; nhưng có thể kết luận chắc chắn rằng, khi các điều kiện bên ngoài không đổi thì số va chạm có hiệu quả sẽ càng lớn

---

[1] Khái niệm này sẽ được xét kĩ hơn ở mục 10

nếu nồng độ của các chất phản ứng càng lớn. Nói một cách khác, *tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ các chất phản ứng.*

Đối với các phản ứng đồng thể chỉ diễn ra theo một giai đoạn, bằng phương pháp thực nghiệm, người ta đã thiết lập được rằng : *"Ở nhiệt độ không đổi, tốc độ phản ứng tỉ lệ với tích nồng độ của các chất phản ứng với các số mũ bằng các hệ số hợp thức của chúng trong phương trình phản ứng".*

Trong trường hợp tổng quát, cũng từ các kết quả nghiên cứu thực nghiệm, người ta đã chứng minh được rằng, trong một phạm vi xác định của nhiệt độ và áp suất, tốc độ của phản ứng :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \nu_i A_i \longrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots \nu_i' A_i'$$

có thể được viết dưới dạng một đơn thức :

$$v = k[A_1]^{\alpha_1}.[A_2]^{\alpha_2} \ldots [A_i]^{\alpha_i} \qquad (5.7)$$

Biểu thức (5.7) là biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng trong trường hợp tổng quát.

Các hệ số $\alpha_i$ là các *bậc riêng phần* đối với các chất phản ứng $A_i$ ; nó có thể dương, âm, nguyên hoặc phân số.

Tổng $\sum \alpha_i = n$ được gọi là *bậc toàn phần* hay *bậc của phản ứng*. Bậc của phản ứng là một đại lượng thực nghiệm.

Hằng số k là *hằng số tốc độ*. k chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và có thứ nguyên là $(\text{nồng độ})^{1-n}\,(\text{thời gian})^{-1}$.

Một phản ứng chỉ có bậc nếu từ kết quả nghiên cứu thực nghiệm ta có thể viết biểu thức của tốc độ phản ứng ở dạng (5.7).

Các phản ứng sau đây lần lượt có bậc một, hai và ba :

$$N_2O_{5\,(k)} \longrightarrow 2NO_{2\,(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)}$$

$$v = k[N_2O_5]$$

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

$$v = k[H_2][I_2]$$

$$NO + H_2 \longrightarrow \frac{1}{2}N_2 + H_2O$$

$$v = k[NO]^2[H_2]$$

Các phản ứng, mà biểu thức tốc độ của chúng không có dạng (5.7) thì không có bậc.

Thí dụ : Đối với phản ứng tổng hợp hiđro bromua từ các đơn chất, ta có :

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Nói chung, phản ứng này không có bậc. Chỉ ở thời điểm ban đầu, khi [HBr] ≈ 0 ta mới có thể nói phản ứng có bậc 1 đối với hiđro, $\frac{1}{2}$ đối với brom, và có bậc toàn phần là $\frac{3}{2}$.

Trong đa số trường hợp, bậc của một phản ứng là cố định. Tuy nhiên, cũng có phản ứng có bậc thay đổi theo thời gian. Thí dụ, tốc độ của phản ứng phân huỷ etanal trong pha khí :

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

phụ thuộc đồng thời cả vào nồng độ etanal ở thời điểm t lẫn nồng độ etanal ở thời điểm ban đầu :

$$v = k\frac{[CH_3CHO]^2}{[CH_3CHO]_0^{1/2}}$$

Lúc ban đầu, bậc của phản ứng là 3/2, ở các thời điểm khác, bậc của phản ứng là 2.

Một số ít phản ứng có thể diễn ra theo một bước. Nghĩa là, các phân tử của chất phản ứng va chạm với nhau và kết quả là các phân tử sản phẩm được hình thành. Hai phản ứng sau đây trong pha khí là các phản ứng một bước :

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

Đa số phản ứng hoá học gồm nhiều bước. Thí dụ, phản ứng phân huỷ $N_2O_5$ trong pha khí gồm các bước sau đây :

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$$

$$NO_3 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + O_2$$

$$NO_3 + NO \longrightarrow 2NO_2$$

Mỗi bước của phản ứng được gọi là một *phản ứng cơ sở* hay một *quá trình cơ sở*. Tập hợp các bước của một phản ứng được gọi là *cơ chế của phản ứng*.

Người ta phân loại các phản ứng cơ sở dựa vào *phân tử số* của chúng.

Phân tử số của một phản ứng cơ sở là *số tiểu phân phản ứng mà tương tác đồng thời giữa chúng thực hiện biến đổi hoá học tương ứng với phản ứng đó.*

Các phản ứng có phân tử số bằng một, hai hay ba được gọi là phản ứng một phân tử, hai phân tử hay ba phân tử.

Phản ứng cơ sở:

- $A \longrightarrow B + C$ — Phản ứng một phân tử
- $A + A' \longrightarrow B + C$ — Phản ứng hai phân tử
- $2A + A' \longrightarrow B + C$ — Phản ứng ba phân tử

Người ta chưa gặp phản ứng có phân tử số lớn hơn ba vì xác suất va chạm đồng thời của một số lớn phân tử là rất nhỏ.

Phân tử số khác với bậc phản ứng. Trước hết, phân tử số là một đại lượng lí thuyết ; để xác định nó cần phải biết cơ chế phản ứng. Mặt khác, phân tử số chỉ có thể là một số nguyên nhỏ, không thể bằng không hoặc là phân số.

*Bài tập 5.1*

Một phản ứng bậc hai có $k = 240\ cm^3.mol^{-1}.phút^{-1}$. Tính trị số của k theo hệ đơn vị S.I.

*Lời giải*

$$k = 240\ cm^3.mol^{-1}.phút^{-1} = 240\frac{1}{10^6}m^3mol^{-1}(60s)^{-1}$$

$$= \frac{240}{10^6.60}\ m^3mol^{-1}s^{-1} = 4.10^{-6}.m^3.mol^{-1}.s^{-1}$$

## 5.2.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ – NĂNG LƯỢNG HOẠT ĐỘNG HOÁ

Từ lâu, người ta đã biết rằng, nhiệt độ có ảnh hưởng mạnh mẽ đến tốc độ phản ứng. Một sự tăng nhiệt độ rất nhỏ, có thể làm tăng tốc độ phản ứng rất lớn. Số lần biến đổi tốc

độ phản ứng (hay hằng số tốc độ) khi nhiệt độ thay đổi 10 °C (hay 10 K) được gọi là hệ số nhiệt độ $\gamma$ của tốc độ phản ứng :

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \tag{5.8}$$

$k_t$ và $k_{t+10}$ : các hằng số tốc độ ở các nhiệt độ t và t + 10

Suy ra :

$$k_{t+n.10} = \gamma^n k_t \tag{5.9}$$

*Đối với các phản ứng đồng thể, trong đa số trường hợp, hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng có giá trị nằm trong giới hạn từ 2 đến 4.* Quy tắc này do Van't Hoff thiết lập vào năm 1879. Trong thực tế, người ta cũng gặp những phản ứng có hệ số nhiệt độ nhỏ, không lớn hơn đơn vị là mấy.

Từ biểu thức tổng quát của tốc độ phản ứng (5.7) ta thấy : Nhiệt độ chỉ có ảnh hưởng đến hằng số tốc độ k. Sự tăng nhiệt độ đã làm tăng số va chạm giữa các tiểu phân phản ứng, đặc biệt làm tăng nhanh số va chạm có hiệu quả nên hằng số tốc độ tăng nhanh.

Năm 1889, S.Arrhenius[1] dựa trên các kết quả thực nghiệm, đã đề xuất một phương trình liên hệ hằng số tốc độ k và nhiệt độ T (theo Kenvin) – phương trình Arrhenius :

$$k = A e^{-E_a/RT} \tag{5.10}$$

A là hằng số và thường được gọi là thừa số tần số. A có cùng đơn vị với k, có trị số riêng cho mỗi loại phản ứng và không phụ thuộc vào nhiệt độ, $E_a$ là năng lượng hoạt hoá theo Arrhenius hay năng lượng hoạt hoá thực nghiệm. $E_a$ có trị số riêng cho mỗi phản ứng và thường được coi là không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Phương trình được viết dưới dạng logarit như sau :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad \text{(a)} \tag{5.11}$$

hay $$\lg k = -\frac{E_a}{2{,}303RT} + \lg A \qquad \text{(b)}$$

[1] Nhà vật lí học Thuỵ Điển – giải thưởng Nobel hoá học 1903.

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của logarit hằng số tốc độ vào nghịch đảo của nhiệt độ tuyệt đối là đường thẳng. Nó cho phép xác định một cách đơn giản A và $E_a$.

Lấy đạo hàm hai vế của (5.11) theo T, ta được :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (5.12)$$

Sự tích phân (5.12) trong giới hạn $T_1$ đến $T_2$ cho :

$$\ln\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \qquad \text{(a)} \qquad (5.13)$$

hay

$$\lg\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \qquad \text{(b)}$$

Các phương trình (5.11), (5.12) và (5.13) là những dạng khác của phương trình Arrhenius.

*Bài tập 5.2*

Tốc độ của phản ứng hiđrat hoá but-2-en tăng gấp đôi khi nhiệt độ chuyển từ 20 °C đến 30 °C. Tốc độ của phản ứng sẽ tăng bao nhiêu lần khi nhiệt độ chuyển từ 85 °C đến 95 °C.

*Lời giải :*

Theo (5.13 a) ta có :

$$E_a = R\left(\ln\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right).\left(\frac{T_1.T_2}{T_2 - T_1}\right) = 8,314.\ln 2.\frac{293,15.303,15}{303,15 - 293,15} = 51213 J.mol^{-1}$$

Suy ra $\frac{k_{95\,°C}}{k_{85\,°C}} = e^{\frac{51213}{8,314}\left(\frac{1}{358,15} - \frac{1}{368,15}\right)} \approx 1,6$, nếu $E_a$ không đổi trong khoảng nhiệt độ 20 °C – 95 °C.

*Bài tập 5.3.*

Hằng số tốc độ của phản ứng :

$$C_6H_5-N(CH_3)(CH_3) + CH_3-I \longrightarrow C_6H_5-N^+(CH_3)_2(CH_3) + I^-$$

ở một số nhiệt độ được ghi ở bảng dưới đây :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| T °C | 24,85 | 40,15 | 60,05 | 80,15 |
| k. $mol^{-1}.s^{-1}.dm^3$ | $8,39.10^{-5}$ | $21,00.10^{-5}$ | $77,2.10^{-5}$ | $238.10^{-5}$ |

Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

*Lời giải*

Từ các dữ kiện đã cho ta có :

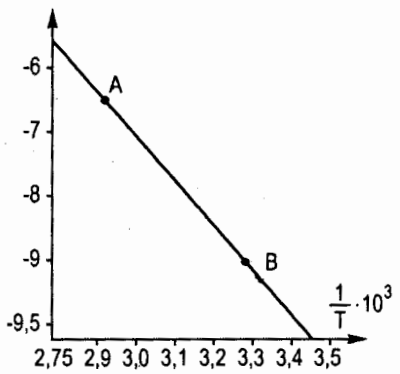
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| lnk | – 9,386 | – 8,468 | – 7,166 | – 6,040 |
| $\frac{1}{T(K)}.10^3$ | 3,355 | 3,792 | 3,001 | 2,830 |

Với kết quả này ta vẽ đồ thị của hàm $lnk = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (hình 5.2).

Đồ thị là một đường thẳng. Để tìm độ dốc của nó, ta lấy 2 điểm A (0,002895, –6,5) và B(0,003295, –9) ở trên đó :

$$\text{Độ dốc} = \frac{-9-(-6,5)}{0,003295-0,002895} = -6250$$

$$\text{Vì, độ dốc} = -\frac{E_a}{R} = -\frac{E_a}{8,314} \text{ nên } E_a = 51962\ J.mol^{-1}$$




**Hình 5.2**

Bây giờ, chúng ta nghiên cứu sơ bộ ý nghĩa vật lí của năng lượng hoạt hoá.

Như đã trình bày ở trên (mục nhỏ 5.2.1), giá trị hữu hạn của tốc độ đa số phản ứng chứng tỏ rằng chỉ có một số rất ít va chạm giữa các phân tử là có hiệu quả. Đó là những va chạm giữa các phân tử, có ở thời điểm va chạm, một năng lượng dư nào đó so với giá trị trung bình ở nhiệt độ nghiên cứu. *Năng lượng dư (so với giá trị trung bình), mà các phân tử hoá chất phải có ở thời điểm va chạm để cho các va chạm là có hiệu quả, được gọi là năng*

*lượng hoạt hoá của phản ứng hoá học*. Những phân tử có năng lượng dư này được gọi là các *phân tử hoạt động*.

So với các phân tử bình thường thì ở các phân tử hoạt động :

– Chuyển động tịnh tiến và quay của phân tử có thể mạnh hơn;

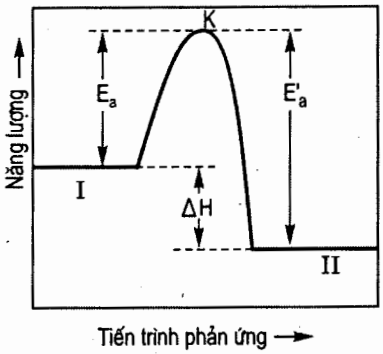
– Độ dài của các liên kết trong phân tử có thể lớn hơn.

– Dao động của các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử có thể mạnh hơn.

– Các electron có thể ở vào các mức năng lượng cao hơn.

Xuất phát từ quan niệm trên, có thể biểu thị sự biến thiên năng lượng của một hệ phản ứng bằng một giản đồ như ở hình 5.3.

Ở giản đồ này, mức I ứng với năng lượng của các chất phản ứng, mức II – năng lượng của các sản phẩm. Hiệu giữa hai mức biểu thị hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Khi phản ứng thuận là phát nhiệt, mức II thấp hơn mức I. Mức K xác định dự trữ năng lượng tối thiểu mà các phân tử phải có để cho những va chạm của chúng là có hiệu quả. Hiệu của mức K và mức I biểu thị năng lượng hoạt hoá của phản ứng thuận, còn hiệu giữa các mức K và II – năng lượng hoạt hoá của phản ứng nghịch.




**Hình 5.3.** Biến thiên năng lượng củahệ phản ứng

Như vậy, muốn chuyển từ trạng thái đầu sang trạng thái cuối, hệ phải vượt qua một *hàng rào năng lượng*. Chính vì lí do này mà nhiều phản ứng có khả năng xảy ra lại bị kìm hãm lại, hoặc không xảy ra được.

Năng lượng hoạt hoá của một số phản ứng hoá học được trình bày ở bảng 5.1.

***Bảng 5.1.* Năng lượng hoạt hoá của một số phản ứng**

| Phản ứng | $E_a$, kJ, $mol^{-1}$ |
|---|---|
| $^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow C_2H_6$ | 0 |
| $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ (trong nước) | 0 |
| $2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$ | 5,4 |
| $^{\bullet}Cl + H_2 \longrightarrow HCl + {}^{\bullet}H$ | 23 |

| Phản ứng | $E_a$, kJ, $mol^{-1}$ |
|---|---|
| $OH + CO \longrightarrow CO_2 + {}^{\bullet}H$ | 29,3 |
| $CO_2 + OH^- \longrightarrow HCO_3^-$ (trong nước) | 38 |
| $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$ (trong nước) | 46,8 |
| $CH_3Br + I^- \longrightarrow CH_3I + Br^-$ (trong $CH_3OH$) | 76 |
| $2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$ | 84,6 |
| $HI + CH_3I \longrightarrow CH_4 + I_2$ | 135,7 |
| $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ | 186 |
| $CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$ | 190,3 |
| $C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_4 + HBr$ | 226 |
| $2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$ | 251 |
| $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$ | 326 |
| $H_2 \longrightarrow 2H$ | 435 |
| $O_2 \longrightarrow 2O$ | 488 |
| $SiO \longrightarrow Si + O$ | 806 |
| $N_2 \longrightarrow 2N$ | 945 |

Từ những điều vừa trình bày ở trên chúng ta thấy rằng đại lượng $E_a$ chỉ có ý nghĩa vật lí khi phản ứng diễn ra theo một giai đoạn. Trong trường hợp các phản ứng phức tạp $E_a$ không còn có ý nghĩa vật lí đơn giản như vậy nữa, mà là một hàm của năng lượng hoạt hoá của các giai đoạn riêng rẽ, hay nói chung là một đại lượng kinh nghiệm. Tuy thế, nó vẫn thường được gọi là năng lượng hoạt hoá, mặc dù đúng hơn phải gọi là năng lượng hoạt hoá thực nghiệm hay hiệu dụng.

## 5.3. SỰ TÍCH PHÂN CÁC PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG ĐƠN GIẢN

Về mặt động học, một phản ứng hoá học được coi là đơn giản nếu nó có bậc ; nghĩa là tốc độ của nó được biểu thị qua các nồng độ của các chất phản ứng bằng một đơn thức.

### 5.3.1. PHẢN ỨNG BẬC KHÔNG

Đây là những phản ứng có tốc độ không phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng mà phụ thuộc vào những yếu tố khác như sự hấp thụ ánh sáng ở các phản ứng quang hoá, tốc độ khuếch tán trong các phản ứng bề mặt ...

Đối với phản ứng bậc không

$$\nu A \longrightarrow \text{sản phẩm}$$

Phương trình động học có dạng :

$$-\frac{1}{\nu}\frac{d[A]}{dt} = k \qquad (5.21)$$

Đơn vị của hằng số tốc độ k : $mol.l^{-1}.(\text{thời gian})^{-1}$

Lấy tích phân (5.21) trong điều kiện[1] :

ở t = 0 $\qquad [A(0)] = [A]_o$

ở t $\qquad [A(t)] = [A]$

ta được :

$$[A] - [A]_o = -k\nu t \qquad (5.22)$$

Không thể tính được thời gian hoàn thành của một phản ứng hoá học, nhưng có thể tính được thời gian mà một nửa lượng chất phản ứng đã mất đi : *thời gian bán huỷ* hay *chu kì bán huỷ $t_{1/2}$ của phản ứng*. Đây cũng là một đặc trưng động học của phản ứng hoá học. Đối với phản ứng bậc không :

$$[A(t_{1/2})] = \frac{[A]_o}{2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k\nu} \qquad (5.23)$$

*Bài tập 5.4*

Phản ứng phân huỷ $NH_3$ trên W, Mo, Os ở 1000 K là phản ứng bậc không. Sau một thời gian bằng 1,5 chu kì bán huỷ thì lượng $NH_3$ đem dùng còn lại bao nhiêu phần trăm.

*Lời giải*

Gọi A là lượng $NH_3$ lúc ban đầu. Sau thời gian $t_1 = t_{1/2}$ lượng $NH_3$ mất đi là $\frac{A}{2}$, còn lại $\frac{A}{2}$ ; sau thời gian $t_2 = 1{,}5\ t_{1/2}$ lượng $NH_3$ mất thêm $\frac{A}{2} : 2 = \frac{A}{2^2}$ và còn lại $\frac{A}{2^2}$ hay 25%.

Chú ý : Chu kì bán huỷ tỉ lệ thuận với nồng độ ban đầu.

---

[1] Điều kiện này được dùng trong các phần tiếp theo.

## 5.3.2. PHẢN ỨNG BẬC NHẤT

Xét phản ứng bậc nhất :

$$\nu A \longrightarrow \text{Sản phẩm}$$

Phương trình động học :

$$-\frac{1}{\nu}\frac{d[A]}{dt} = k[A] \tag{5.24}$$

Đơn vị của hằng số tốc độ : (thời gian $)^{-1}$

Cần chú ý rằng, phản ứng bậc nhất có thể có nhiều chất phản ứng nhưng tốc độ của phản ứng chỉ tỉ lệ với nồng độ của một chất thôi.

Tách các biến số ta được :

$$-\frac{d[A]}{[A]} = \nu k dt$$

Tích phân phương trình trên với các giới hạn như ở (5.3.1) :

$$-\int_{[A_o]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t \nu k dt$$

$$-(\ln[A] - \ln[A]_o = \nu k(t - 0)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_o - k\nu t \tag{5.25}$$

hay

$$[A] = [A]_o e^{-k\nu t} \tag{5.26}$$

Từ (5.25) ta rút ra các biểu thức của hằng số tốc độ và chu kì bán huỷ của phản ứng :

$$k = \frac{1}{\nu t}\ln\frac{[A]_o}{[A]} \tag{5.27}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k\nu} \tag{5.28}$$

Các phương trình (5.27) và (5.28) cho thấy :

– Để tính hằng số tốc độ k không nhất thiết phải biết nồng độ chất phản ứng ở thời điểm t = 0 và ở thời điểm t, mà chỉ cần biết các đại lượng tỉ lệ với nồng độ là đủ.

– Chu kì bán huỷ không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất.

Các phản ứng bậc nhất khá phổ biến. Thí dụ : sự nhiệt phân khí $N_2O_5$, axetalđehit, sự phân rã phóng xạ.

*Bài tập 5.5*

Hoạt tính phóng xạ của đồng vị $^{210}_{84}Po$ giảm đi 6,85 % sau 14 ngày. Xác định hằng số tốc độ của quá trình phân rã, chu kì bán huỷ và thời gian cần để cho nó bị phân rã 90%.

*Lời giải*

Đồng vị $^{210}_{84}Po$ bị phân rã theo sơ đồ :

$$^{210}_{84}Po \xrightarrow{\alpha} Pb\,(bền)$$

Nếu lượng ban đầu của Po là 100% thì sau 14 ngày chỉ còn lại 100 – 6,85 = 93,15 %. Như vậy, theo (5.27) và (5.28).

$$k = \frac{1}{14}\ln\frac{100,00}{93,15} = 0,00507\,\text{ngày}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,00507} = 137\text{ ngày}$$

Thời gian để cho $^{210}_{84}Po$ bị phân rã 90% là :

$$t = \frac{1}{0,00507}\ln\frac{100}{10} = 454\text{ ngày}$$

*Bài tập 5.6*

Người ta cho etylamin vào một bình rỗng có thể tích không đổi. Áp suất lúc đầu là $P_o$ = 7240 Pa. Ở nhiệt độ thí nghiệm (730 K), etylamin bị phân huỷ theo phản ứng :

$$C_2H_5NH_{2(k)} \longrightarrow C_2H_{4(k)} + NH_{3(k)}$$

Áp suất toàn phần P, đo được ở các thời điểm khác nhau, được ghi ở bảng dưới đây :

| t (phút) | 0 | 1 | 4 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| P (Pa) | 7240 | 7900 | 9480 | 11720 |

Phản ứng trên có thể là phản ứng bậc nhất không ?

*Lời giải*

Từ phương trình phản ứng phân huỷ của etylamin ta tính được áp suất của etylamin ở thời điểm t bất kì là $2P_o - P$. Như vậy, nếu phản ứng là bậc 1 thì :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{2P_o - P}$$

Thay các trị số của $P_o$ và P vào biểu thức của k ta được :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| t (phút) | 0 | 1 | 4 | 10 |
| P (Pa) | 7240 | 7900 | 9480 | 11720 |
| k(phút$^{-1}$) | | $9,56.10^{-2}$ | $9,26.10^{-2}$ | $9,64.10^{-2}$ |

Các kết quả này chứng tỏ rằng phản ứng nghiên cứu có bậc 1.

5.3.3. PHẢN ỨNG BẬC HAI

**5.3.3.1. Phản ứng có một chất phản ứng**

$$\nu A \longrightarrow \text{Sản phẩm}$$

Phương trình động học :

$$-\frac{1}{\nu}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \qquad (5.29)$$

đơn vị của k : l.mol$^{-1}$ (thời gian)$^{-1}$

Tích phân (5.29) sau khi đã tách các biến số ta được :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = k\nu t \qquad (5.30)$$

Chu kì bán huỷ của phản ứng :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\nu[A]_o} \qquad (5.31)$$

$t_{1/2}$ tỉ lệ nghịch với nồng độ ban đầu của chất phản ứng.

*Bài tập 5.7*

Phản ứng tự oxi hoá - khử các ion hipobromua thành các ion bromua và các ion bromat :

$$3BrO^- \longrightarrow BrO_3^- + 2Br^-$$

có bậc bằng 2 và hằng số tốc độ bằng $3,1.10^{-4}$ $m^3$ $(kmol.s)^{-1}$. Nồng độ ban đầu của hypobromua bằng 0,1 $kmol.m^{-3}$. Sau bao lâu thì lượng hipobromua tham gia phản ứng bằng 30%.

*Lời giải*

Gọi t là thời gian để 30% lượng hipobromua tham gia phản ứng, từ (5.30) ta có :

$$t = \frac{0,3}{0,7[A]_o \nu k} = \frac{0,3}{0,7.0,1.3.3,1.10^{-4}} = 4608s$$

**5.3.3.2. Phản ứng có hai chất phản ứng**

Phương trình phản ứng có dạng tổng quát :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \longrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2'$$

Phương trình động học :

$$-\frac{1}{\nu_1}\frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{1}{\nu_2}\frac{d[A_2]}{dt} = k[A_1]^{\alpha_1}[A_2]^{\alpha_2} \qquad (5.32)$$

$\alpha_1, \alpha_2$ : Bậc riêng phần của phản ứng đối với các chất $A_1$, $A_2$.

Sự tích phân (5.32) có thể phức tạp khi $\alpha_1$ và $\alpha_2$ có giá trị bất kì. Chúng ta chỉ xét trường hợp đơn giản khi $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ và $\nu_1 = \nu_2 = 1$.

| | $A_1$ + $A_2$ | $\longrightarrow$ | $A_1'$ + | $A_2'$ |
|---|---|---|---|---|
| t = 0 | $a_o$ $b_o$ | | 0 | 0 |
| t | $a_o - x$ $b_o - x$ | | x | x |

$a_o$, $b_o$ : nồng độ mol ban đầu của $A_1$, $A_2$.

x : nồng độ mol của A đã mất đi ở thời điểm t.

Phương trình động học :

$$-\frac{d(a_o - x)}{dt} = -\frac{d(b_o - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a_o - x)(b_o - x) \qquad (5.33)$$

hay $$\frac{dx}{(a_o - x)(b_o - x)} = kdt \qquad (5.34)$$

Vì $\frac{1}{(a_o - x)(b_o - x)} = \frac{1}{a_o - b_o}\left(\frac{1}{b_o - x} - \frac{1}{a_o - x}\right)$ nên có thể viết (5.34) ở một dạng khác

$$\frac{1}{a_o - b_o}\left(\frac{dx}{b_o - x} - \frac{dx}{a_o - x}\right) = kdt \qquad (5.35)$$

Tích phân (5.35) ta được :

$$\frac{1}{a_o - b_o} \ln \frac{a_o - x}{b_o - x} = kt + const$$

Khi t = 0, x = 0, vậy : $\frac{1}{a_o - b_o} \ln \frac{a_o}{b_o} = const$ và

$$\frac{1}{a_o - b_o} \ln \frac{a_o - x}{b_o - x} = kt + \frac{1}{a_o - b_o} \ln \frac{a_o}{b_o}$$

hay $$\frac{1}{a_o - b_o} \ln \frac{b_o(a_o - x)}{a_o(b_o - x)} = kt \qquad (5.36)$$

Cần chú ý là (5.36) ứng với điều kiện $a_o > b_o$ . Trong trường hợp $b_o > a_o$ (5.36) trở thành :

$$\frac{1}{b_o - a_o} \ln \frac{a_o(b_o - x)}{b_o(a_o - x)} = kt \qquad (5.37)$$

Hằng số tốc độ k có thứ nguyên : $(\text{nồng độ})^{-1}(\text{thời gian})^{-1}$

*Chú thích*

1) Khi nồng độ ban đầu của hai chất giống nhau thì về mặt động học, trường hợp này giống trường hợp đã được trình bày ở 5.3.3.1.

2) Khi nồng độ ban đầu của hai chất khác nhau thì khái niệm chu kì bán huỷ không áp dụng được cho toàn phản ứng mà chỉ có thể áp dụng riêng rẽ cho từng chất. Thí dụ, đối với chất $A_1$, $t_{1/2}$ (ứng với $x = \frac{a_o}{2}$) sẽ là :

$$t_{1/2}(A_1) = \frac{1}{k(a_o - b_o)} \ln \frac{b_o}{2b_o - a_o} \qquad (5.38)$$

Trong thực tế, người ta ít dùng khái niệm này khi $a_o \neq b_o$.

*Bài tập 5.8*

Khi nghiên cứu sự xà phòng hoá etyl axetat trong dung dịch xút với nồng độ đầu của etyl axetat và xút lần lượt bằng 0,00486 $mol.l^{-1}$ và 0,00980 $mol.l^{-1}$, người ta thấy độ giảm nồng độ của chúng theo thời gian là :

| t(s) | 178 | 273 | 531 | 866 | 1510 | 1918 | 2401 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| x ($mol.l^{-1}$) | 0,00088 | 0,00116 | 0,00188 | 0,00256 | 0,00335 | 0,00377 | 0,00406 |

Chứng minh rằng phản ứng :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

là phản ứng bậc hai. Tính hằng số tốc độ k.

*Lời giải*

Gọi $a_o$ và $b_o$ lần lượt là nồng độ ban đầu của NaOH và $CH_3COOC_2H_5$, từ (5.36) ta có :

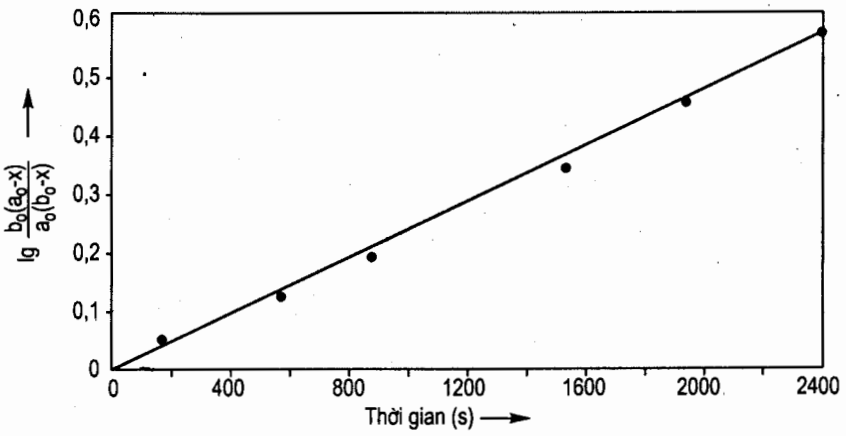
$$\lg\frac{b_o(a_o-x)}{a_o(b_o-x)} = \frac{k(a_o-b_o)}{2,303}t$$

nếu phản ứng khảo sát là bậc hai.

Từ các dữ kiện đã cho ta tính được trị số của $\lg\frac{b_o(a_o-x)}{a_o(b_o-x)}$ ở mỗi thời điểm

| t(s) | 0 | 178 | 273 | 531 | 866 | 1510 | 1918 | 2401 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lg\frac{b_o(a_o-x)}{a_o(b_o-x)}$ | 0,0000 | 0,0459 | 0,0637 | 0,1200 | 0,1934 | 0,3260 | 0,4383 | 0,5512 |

Đồ thị của $\lg\frac{b_o(a_o-x)}{a_o(b_o-x)} = f(t)$ là một đường thẳng (hình 5.4). Vậy bậc của phản ứng là 2.




**Hình 5.4**

Tang góc lệch của đường thẳng là : $\frac{0,550}{2400} = 2,29.10^{-4}.s^{-1}$

$$k = \frac{(2,303)(\text{tang góc lệch})}{a_o - b_o} = \frac{2,303.2,29.10^{-4}}{0,00494} = 0,107\ l.mol^{-1}.s^{-1}$$

5.3.4. PHẢN ỨNG BẬC n

Ta chỉ xét phản ứng có một chất phản ứng :

$$\nu A \longrightarrow \text{sản phẩm}$$

Phương trình động học :

$$-\frac{1}{\nu}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \tag{5.39}$$

Thứ nguyên của k : (nồng độ)$^{1-n}$.(thời gian)$^{-1}$

Dạng tích phân của phương trình động học :

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}}\right) = k\nu t \tag{5.40}$$

Chu kì bán huỷ :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k[A]_o^{n-1}} \tag{5.41}$$

## 5.4. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH BẬC PHẢN ỨNG

Bậc của một phản ứng là một đại lượng thực nghiệm và chỉ có thể tìm được dựa trên việc khảo sát các kết quả thực nghiệm, ví như sự phụ thuộc của nồng độ một chất phản ứng vào thời gian, sự thay đổi của chu kì bán huỷ với nồng độ ban đầu ...

5.4.1. PHƯƠNG PHÁP DỰA VÀO VIỆC ĐO CHU KÌ BÁN HUỶ

Phương pháp này chỉ có thể áp dụng cho những phản ứng đơn giản chỉ gồm có một chất phản ứng, hoặc cho các phản ứng có thể quy về loại phản ứng trên bằng cách dùng thật dư các chất phản ứng khác.

Trong mục 5.3 chúng ta đã rút ra một số kết luận sau đây :

| $\alpha$ | Bậc 0 | Bậc 1 | Bậc 2 | Bậc n |
|---|---|---|---|---|
| $t_{1/2}$ | Tỉ lệ với $[A]_o$ | Không phụ thuộc vào $[A]_o$ | Tỉ lệ nghịch với $[A]_o$ | Tỉ lệ nghịch với $[A]_o^{n-1}$ |

Nếu làm thí nghiệm nhiều lần với các giá trị nồng độ ban đầu $[A]_o$ khác nhau mà vẫn thấy giá trị của $t_{1/2}$ không thay đổi thì có thể kết luận phản ứng là bậc 1.

Đối với một phản ứng bậc n ta có :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k[A]_o^{n-1}} = \frac{D}{[A]_o^{n-1}}; \; D = \text{const} \tag{5.42}$$

Như vậy, nếu do $t_{1/2}$ ứng với hai nồng độ đầu khác nhau $C_1$ và $C_2$ thì ta có :

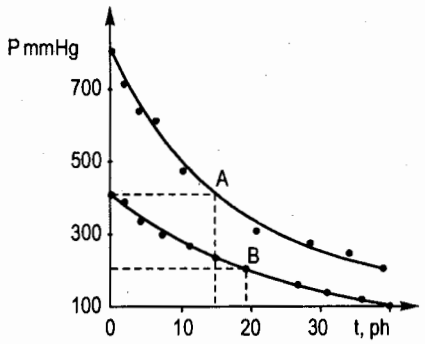
$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^{n-1} \longrightarrow n = 1 + \frac{\lg\dfrac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}}{\lg\dfrac{C_2}{C_1}} \tag{5.43}$$

*Bài tập 5.9*

Ở 504 $^oC$ đioxan bị phân huỷ như sau :

$$C_4H_8O_2 \longrightarrow 2CO + H_2 + C_2H_6$$

Trên hình 5.5 có trình bày các đường động học P = f(t) ở 2 áp suất ban đầu khác nhau $P_{01}$ = 800 mmHg và $P_{02}$ = 400 mmHg. Hãy xác định bậc của phản ứng,



**Hình 5.5**

*Lời giải*

Từ đồ thị ta xác định được thời gian bán huỷ ứng với $P_{o1}$ là 14 phút. (hoành độ của điểm A) và ứng với $P_{o2}$ là 19 phút (hoành độ của điểm B). Như vậy, theo (5.42)

$$n = 1 + \frac{\lg\dfrac{14}{19}}{\lg\dfrac{400}{800}} = 1{,}44$$

Bậc của phản ứng là 3/2.

## 5.4.2. PHƯƠNG PHÁP VI PHÂN

Như đã biết, tốc độ tức thời của một phản ứng, có bậc toàn phần n đối với chất phản ứng $A_1$, tỉ lệ với $[A_1(t)]^n$

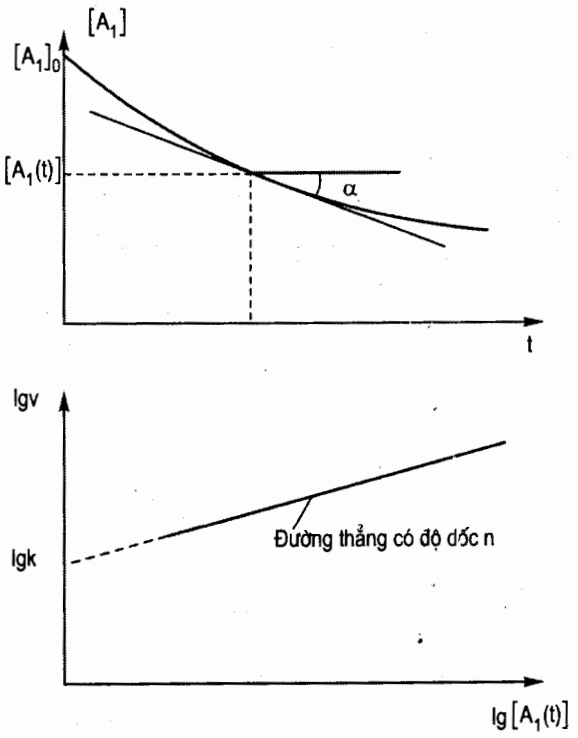
$$v = -\frac{1}{\nu_1}\frac{d[A_1]}{dt} = k[A_1]^n$$

$$tg\alpha = \frac{d[A_1]}{dt} = -\nu_1 v$$

Như vậy, từ đường động học $[A_1] = f(t)$, được xây dựng dựa vào các kết quả thực nghiệm, ta tính được tốc độ tức thời ở thời điểm t và ứng với $[A_1(t)]$. Từ đây vẽ đường biểu diễn $lgV = f(lg[A_1(t)])$. Đây là một đường thẳng có độ dốc là n (h.5.6)

## 5.4.3. PHƯƠNG PHÁP TÍCH PHÂN

Ở phương pháp này, người ta thử các dữ kiện thực nghiệm vào dạng tích phân của phương trình động học để tìm sự phù hợp. Có thể thực hiện sự thử bằng tính toán (phương pháp thế) hoặc bằng đồ thị (phương pháp đồ thị).




Hình 5.6

### 5.4.3.1. Phương pháp thế

Thế các dữ kiện thực nghiệm vào các biểu thức của hằng số tốc độ k, được rút ra từ dạng tích phân của phương trình động học của các phản ứng có bậc khác nhau. Bậc cần tìm là bậc ứng với k có trị số không đổi.

### 5.4.3.2. Phương pháp đồ thị

Trước hết, giả định phản ứng có bậc α. Sau đó, từ dạng tích phân của phương trình động học của phản ứng, tìm một hàm của $A_1$ theo thời gian t sao cho hàm này là hàm afin', chẳng hạn : $[A_1(t)]$ đối với phản ứng bậc 0, $ln[A_1(t)]$ – phản ứng bậc 1, $\frac{1}{[A_1(t)]}$ - phản ứng bậc 2 ...

Vẽ đường biểu diễn của hàm này dựa vào các kết quả thực nghiệm. Sự thẳng hàng của các điểm biểu diễn chứng tỏ tính đúng đắn của bậc phản ứng đã chọn.

*Bài tập 5.10*

Dùng phương pháp tích phân, hãy xác định bậc của phản ứng :

$$(CH_3)_3CBr_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow (CH_3)_3COH_{(aq)} + H^+ + Br^-$$

từ các dữ kiện thực nghiệm sau đây ở 298 K.

| t(s) | 0 | 15000 | 35000 | 55000 | 95000 | 145000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_3CBr]$ $(mol.l^{-1})$ | 0,0380 | 0,0308 | 0,0233 | 0,0176 | 0,0100 | 0,00502 |

*Lời giải*

Phương trình động học của phản ứng :

$$v = -\frac{d[(CH_3)_3CBr]}{dt} = k'[H_2O]^{\alpha'}[(CH_3)_3CBr]^{\alpha}$$

Ở đây, $H_2O$ là dung môi, nồng độ của chất tan rất nhỏ ; do đó $[H_2O] \approx const.$

và phương trình trên trở thành :

$$v = -\frac{d[(CH_3)_3CBr]}{dt} = k[(CH_3)_3CBr]^{\alpha} \text{ với } k = k'[H_2O]^{\alpha'} = const$$

Việc xác định α được thực hiện theo hai phương pháp sau đây :

*1) Phương pháp thế.* Thế các dữ kiện thực nghiệm vào các biểu thức của k đối với các phản ứng đơn giản bậc 0,1, 2 ta được các kết quả sau đây :

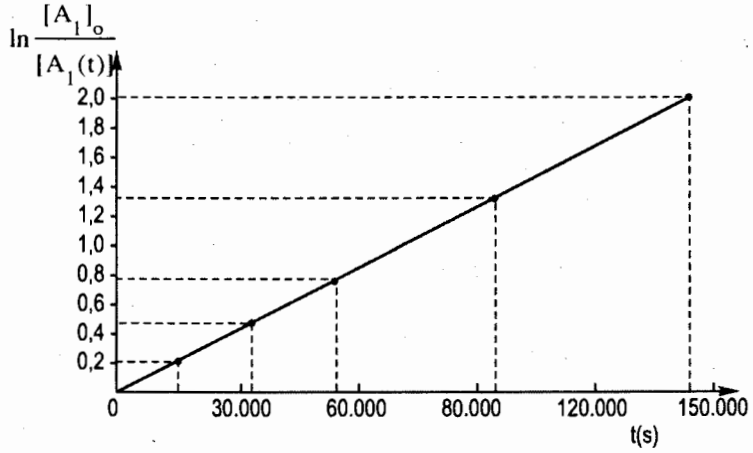
| $\alpha = 0$ | $\alpha = 1$ | $\alpha = 2$ |
|---|---|---|
| $k = \frac{[A_1]_o - [A_1]}{t}$ | $k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A_1]_o}{[A_1]}$ | $k = \frac{1}{t}\frac{[A_1]_o - [A_1]}{[A_1]_o - [A_1]}$ |
| $4,80.10^{-7}$ | $1,4.10^{-5}$ | $4,10.10^{-4}$ |
| $4,20.10^{-7}$ | $1,4.10^{-5}$ | $4,70.10^{-4}$ |
| $3,70.10^{-7}$ | $1,4.10^{-5}$ | $5,50.10^{-4}$ |
| $2,95.10^{-7}$ | $1,4.10^{-5}$ | $7,80.10^{-4}$ |
| $2,27.10^{-7}$ | $1,4.10^{-5}$ | $1,19.10^{-3}$ |

Vậy phản ứng có bậc 1 đối với $(CH_3)_3CBr$.

*2) Phương pháp đồ thị*

Giả sử phản ứng có bậc 1. Từ các kết quả thực nghiệm ta có :

| t(s) | 0 | 15 000 | 35 000 | 55 000 | 95 000 | 145 000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ln \frac{[A_1]_o}{[A_1(t)]}$ | 0 | 0,21 | 0,49 | 0,77 | 1,33 | 2,02 |




Đường biểu diễn của $\ln \frac{[A_1]_o}{[A_1(t)]} = f(t)$ là một đường thẳng. Vậy bậc của phản ứng là 1.

## 5.4.4. PHƯƠNG PHÁP CÔ LẬP CỦA OSTWALD

Phương pháp này được dựa trên sự giảm bậc của phản ứng đối với một chất phản ứng khi chất này được lấy thật dư so với các chất khác.

Thí dụ, để xác định bậc của một phản ứng có phương trình động học :

$$v = k[A_1]^{\alpha_1}[A_2]^{\alpha_2}$$

người ta thực hiện hai bước sau đây :

1) Lấy $A_2$ thật dư so với $A_1$ để cho biến thiên nồng độ của $A_2$ là không đáng kể trong tiến trình phản ứng và phương trình động học của phản ứng chuyển thành :

$$v = k'[A_1]^{\alpha_1} \text{ với } k' = k[A_2]^{\alpha_2} = \text{const}$$

$\alpha_1$ được xác định bằng một trong các phương pháp đã trình bày ở trên.

2) Lấy $A_1$ thật dư so với $A_2$ để xác định $\alpha_2$

## 5.4.5. PHƯƠNG PHÁP DÙNG TỐC ĐỘ ĐẦU $V_O$

Phương pháp cho phép xác định các bậc riêng phần của các chất phản ứng ở một phản ứng đơn giản lúc bắt đầu phản ứng từ việc đo tốc độ đầu của phản ứng.

*Bài tập 5.11*

Khi nghiên cứu phản ứng :

$$HO - CH_2 - CH_2 - Cl + OH^- \longrightarrow HO - CH_2 - CH_2 - OH + Cl^-$$

Về mặt động học, người ta đã thu được những kết quả sau đây :

| **Thí nghiệm** | **Số 1** | **Số 2** | **Số 3** |
|---|---|---|---|
| $V_o$, $mol.l^{-1}.s^{-1}$ | $2,27.10^{-5}$ | $5,67.10^{-7}$ | $5,67.10^{-5}$ |
| $[RCl]_o$, $mol.l^-$ | 0,2 | $10^{-2}$ | 0,5 |
| $[OH^-]_o$, $mol.l^{-1}$ | 0,1 | $5.10^{-2}$ | 0,1 |

Xác định bậc của phản ứng từ các kết quả trên.

*Lời giải*

Từ các thí nghiệm 1 và 3 ta có :

$$V_{o1} = k(0,2)^{\alpha_1}(0,1)^{\alpha_2} \ , V_{o3} = k(0,5)^{\alpha_1}(0,1)^{\alpha_2}$$

$$\frac{V_{o1}}{V_{o3}} = \left(\frac{0,2}{0,5}\right)^{\alpha_1} = \frac{2,27.10^{-5}}{5,67.10^{-5}} \rightarrow \alpha_1 = 1$$

Từ các thí nghiệm 1 và 2 ta có :

$$V_{o1} = k(0,2)(0,1)^{\alpha_2} \qquad V_{o2} = k(10^{-2})(5.10^{-2})^{\alpha_2}$$

$$\frac{V_{o1}}{V_{o2}} = \left(\frac{0,1}{0,05}\right)^{\alpha_2} = \frac{2,27.10^{-5}}{5,67.10^{-7}} \cdot \frac{0,01}{0,2} \rightarrow \alpha_2 = 1$$

Vậy $V_o = k[RCl]_o[OH^-]_o$

## 5.5. CÁC PHẢN ỨNG PHỨC TẠP

Phản ứng phức tạp gồm nhiều phản ứng đơn giản diễn ra đồng thời hoặc nối tiếp nhau.. Ở đây, chúng ta chỉ xét sơ lược về các phản ứng thuận nghịch, các phản ứng nối tiếp và các phản ứng song song. Các phản ứng này đều tuân theo nguyên lí độc lập (một tiên đề của động hoá học), nghĩa là mỗi phản ứng thành phần diễn ra và tuân theo các quy luật động học một cách độc lập, không phụ thuộc vào các phản ứng thành phần khác. Biến đổi tổng quát của hệ là tổng đại số của các biến đổi độc lập.

### 5.5.1. CÁC PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH

*Phản ứng thuận nghịch gồm một phản ứng thuận và một phản ứng nghịch diễn ra đồng thời và độc lập theo hai chiều ngược nhau.*

Chúng ta chỉ xét phản ứng thuận nghịch bậc nhất :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Phương trình tốc độ phản ứng có dạng :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

Nếu ở thời điểm t = 0 $\quad [A]_o = a_o \quad [B]_o = b_o$

Ở thời điểm t $\quad [A] = a_o - x \quad [B] = b_o + x$

thì phương trình động học sẽ là :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_o - x) - k_{-1}(b_o + x) \tag{5.44}$$

Tích phân (5.44) ta được :

$$\ln\frac{k_1a_o - k_{-1}b_o}{k_1a_o - k_{-1}b_o - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t \tag{5.45}$$

Khi cân bằng được thiết lập thì tốc độ của phản ứng thuận bằng tốc độ của phản ứng nghịch và tốc độ của phản ứng tổng quát bằng không. Do đó :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_e - k_{-1}[B]_e = 0^{1}$$

---

[1] e- Chữ viết tắt của equilibrium (Anh) hoặc hoặc equilibre (Pháp) có nghĩa là sự cân bằng.

$$k_1[A]_e = k_{-1}[B]_e$$

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c \tag{5.46}$$

Thay $[A]_e = a_o - x_e$ và $[B]_e = b_o + x_e$ vào phương trình này ta tìm được :

$$x_e = \frac{k_1 a_o - k_{-1} b_o}{k_1 + k_{-1}} \tag{5.47}$$

và phương trình (5.45) trở thành :

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t \tag{5.48}$$

Như vậy, khi đã xác định được $K_c$ theo (5.46) và $k_1 + k_{-1}$ theo (5.48) thì sẽ xác định được riêng rẽ $k_1$ và $k_{-1}$.

Nếu lúc đầu chỉ có A, chưa có B thì :

$$x_e = \frac{k_1 a_o}{k_1 + k_{-1}} \tag{5.49}$$

và (5.45) trở thành :

$$\ln \frac{k_1 a_o}{k_1 a_o - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t \tag{5.50}$$

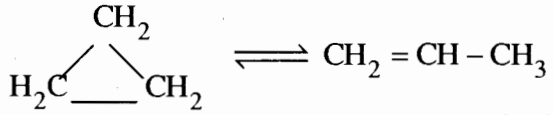
Từ (5.50) ta tìm được chu kì bán huỷ của phản ứng :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}} \tag{5.51}$$

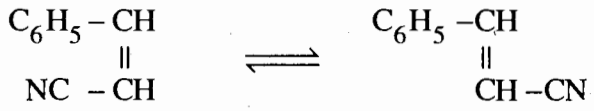
Để cho $t_{1/2}$ có ý nghĩa thì $k_1$ phải lớn hơn $k_{-1}$.

Nếu $k_1 < k_{-1}$, thì theo (5.49) phản ứng chưa thực hiện được 50% đã dừng lại.

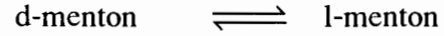
Phản ứng thuận nghịch bậc 1 dạng $A \rightleftharpoons B$ khá phổ biến, đặc biệt là những phản ứng chuyển vị nội phân tử và đồng phân hoá trong dung dịch. Sau đây là một số thí dụ :

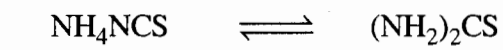


xiclopropan propen



cis-stirylxianua trans-stirylxianua

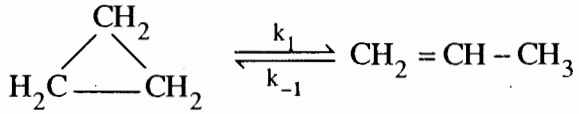




amoni thioxianat thioure

*Bài tập 5.12.*

Ở nhiệt độ T, $k_1$ và $k_{-1}$ của phản ứng :



lần lượt bằng 600 giờ $^{-1}$ và 300 giờ $^{-1}$. Sau bao lâu thì 1/3 xiclopropan chuyển hoá thành propen, nếu như lúc đầu không có propen.

*Lời giải*

Từ phương trình (5.50) ta có :

$$\ln\frac{k_1 a}{k_1 a-(k_1+k_{-1})\frac{a}{3}}=(k_1+k_{-1})t$$

Suy ra :

$$t=\ln\frac{3k_1}{2k_1-k_{-1}}:(k_1+k_{-1})$$

$$t = 9{,}52.10^{-4} \text{ giờ.}$$

## 5.5.2. CÁC PHẢN ỨNG NỐI TIẾP

*Các phản ứng nối tiếp là các phản ứng mà trong quá trình diễn biến của chúng các chất phản ứng tạo ra các sản phẩm trung gian, các sản phẩm trung gian này lại là các chất phản ứng ở phản ứng kế tiếp.*

Chúng ta chỉ xét trường hợp các phản ứng đều là bậc 1, thí dụ như :

Sự thuỷ phân este của một điaxit hữu cơ :

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + C_2H_5OH$$

Sự phân rã phóng xạ :

$$^{131}_{52}Te \xrightarrow{k_1} {}^{131}_{53}I + {}^{0}_{-1}\beta$$

$$^{131}_{53}I \xrightarrow{k_2} {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}\beta$$

Hai phản ứng nối tiếp bậc 1 có thể được biểu diễn như sau :

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Các phương trình động học :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \tag{5.52}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \tag{5.33}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \tag{5.54}$$

Giả sử ở thời điểm t = 0, $[A] = [A]_o$ , [B] = [C] = 0. Tích phân phương trình (5.52) ta được :

$$[A] = [A]_o e^{-k_1 t} \tag{5.55}$$

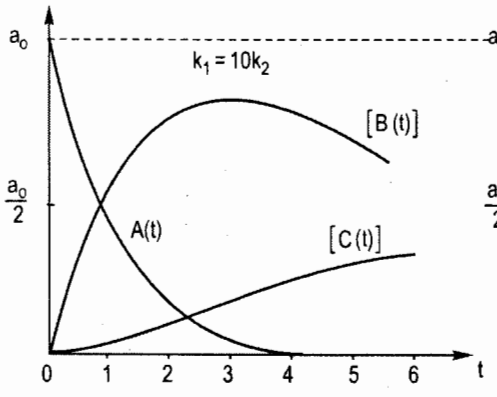
Thay (5.55) vào (5.53) rồi lấy tích phân phương trình thu được ta có :

$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{5.56}$$

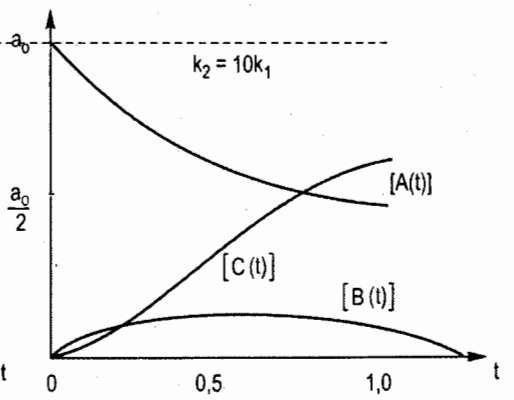
Vì $\forall t$ : $[A] + [B] + [C] = [A]_o$

nên $$[C] = [A]_o\left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1}\left(k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}\right)\right] \tag{5.57}$$

Trên các hình 5.7 và 5.8 có trình bày các đường biểu diễn [A(t)], [B(t)] và [C(t)] trong trường hợp $k_1 = 10k_2$ và $k_2 = 10k_1$.




Hình 5.7




Hình 5.8

Ở cả hai hình [B(t)] có một cực đại ở thời điểm $t_{max}$

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \tag{5.58}$$

Ở hình 5.8 [B(t)] nhỏ và gần như cố định, lí do là trong trường hợp $k_2 = 10k_1$ khi một phân tử B được hình thành, nó chuyển rất nhanh thành C. Nói một cách khác, tốc độ hình thành C coi như bằng tốc độ tiêu thụ của A và giai đoạn $A \xrightarrow{k_1} B$ coi như giai đoạn quyết định tốc độ. Như vậy, *trong dãy những phản ứng nối tiếp, nếu có một phản ứng rất chậm so với những phản ứng khác thì phản ứng chậm đó là phản ứng quyết định tốc độ của toàn bộ dãy phản ứng.*

Mặt khác, khi $k_2 >> k_1$, thì từ các hệ thức (5.55) và (5.56) ta thấy, sau một khoảng thời gian đủ lớn $e^{-k_1 t}$ sẽ lớn hơn $e^{-k_2 t}$ rất nhiều và :

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A] \text{ hay } k_1[A] = k_2[B], \text{ hay } \frac{d[B]}{dt} = 0.$$

Điều này có nghĩa là, trong phần lớn thời gian diễn biến của phản ứng nồng độ của chất trung gian không bền B thực tế không đổi và rất nhỏ. Đây chính là nội dung của phương pháp gần đúng trạng thái tựa tĩnh, Phương pháp được sử dụng rộng rãi trong động hoá học để giải gần đúng những bài toán động học phức tạp (xem 5.6.3).

*Bài tập 5.13*

Xét quá trình phân rã phóng xạ :

$$^{226}_{88}Ra \xrightarrow[t_{1/2}=1290\ năm]{k_1} {}^{222}_{86}Rn \xrightarrow[t_{1/2}=3,825\ ngày]{k_2} {}^{218}_{84}Po$$

Sau bao lâu thì hàm lượng Rn đạt giá trị cực đại.

*Lời giải*

Quá trình phân rã phóng xạ có động học bậc 1, do đó :

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 1,70.10^{-11}s^{-1};\ \ k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 2,097.10^{-6}(s^{-1})$$

Theo (5.58) ta có :

$$t_{max} = \frac{1}{2,097.10^{-6} - 1,70.10^{-11}} \ln \frac{2,097.10^{-6}}{1,70.10^{-11}} = 5590274s \approx 64,70\,ngày.$$

### 5.5.3. CÁC PHẢN ỨNG SONG SONG

*Các phản ứng song song là các phản ứng độc lập, diễn ra đồng thời và trong số các chất phản ứng ít nhất có một chất chung.*

Khi các phản ứng song song có tốc độ khác nhau nhiều thì phản ứng chính là phản ứng có tốc độ lớn nhất hoặc là phản ứng tạo ra sản phẩm quan trọng nhất.

Chúng ta chỉ xét một trường hợp đơn giản : Hai phản ứng song song bậc nhất.

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad , \qquad A \xrightarrow{k_2} C$$

Hay

$$\begin{array}{l} \overset{k_1}{\nearrow} B \\ A \\ \underset{k_2}{\searrow} C \end{array}$$

Thí dụ :

$$C_2H_5OH \begin{array}{l} \nearrow C_2H_4 + H_2O \\ \searrow CH_3CHO + H_2 \end{array}$$

Phương trình động học đối với A có dạng :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \qquad (5.63)$$

Sự chuyển hoá A xảy ra theo bậc 1, do đó :

$$[A] = [A]_o \, e^{-(k_1+k_2)t} \tag{5.64}$$

Phương trình động học đối với B có dạng :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_o e^{-(k_1+k_2)t} \tag{5.65}$$

Tích phân (5.65) ta được :

$$[B] = -\frac{k_1[A]_o}{k_1+k_2} e^{-(k_1+k_2)t} + \text{const}$$

Khi [B] = 0 thì t = 0 $\rightarrow$ const = $\frac{k_1[A_o]}{k_1+k_2}$

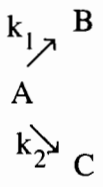
$$[B] = \frac{k_1[A]_o}{k_1+k_2}\left[1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right] \tag{5.66}$$

Vì $\forall t$ : [A] + [B] + [C] = $[A]_o$, nên :

$$[C] = \frac{k_2[A]_o}{(k_1+k_2)}\left[1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right] \tag{5.67}$$

*Bài tập 5.14*

Cho phản ứng :




Nồng độ của A giảm đi một nửa sau 410 s ; hỗn hợp các sản phẩm chứa 35% B. Tính $k_1$ và $k_2$.

*Lời giải :*
Từ (5.64) ta có :

$$k_1 + k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{410} = 1,69.10^{-3}s^{-1} \qquad (1)$$

Theo đầu bài ta có :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{35}{65} = 0,538 \qquad (2)$$

Giải (1) và (2) ta được : $k_1 = 0,591.10^{-3}.s^{-1}$; $k_2 = 1,099.10^{-3}.s^{-1}$.

## 5.6. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

### 5.6.1. KHÁI NIỆM VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy rằng, đa số các phản ứng hoá học không diễn ra theo con đường đơn giản từ chất phản ứng sang ngay sản phẩm. Nói một cách khác, chúng không diễn ra theo một giai đoạn mà diễn ra theo nhiều giai đoạn. Sau đây là một số thí dụ :

1) Phản ứng khử nitơ oxit bởi khí hiđro

$$2NO + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O + N_2$$

gồm ba phản ứng đơn giản liên tiếp sau đây[1] :

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$$

$$N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O$$

2) Phản ứng nhiệt phân đinitơ pentaoxit

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

gồm ba phản ứng đơn giản liên tiếp sau đây[2] :

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$$

$$NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 + NO$$

$$NO + N_2O_5 \longrightarrow 3NO_2$$

---

[1] Cơ chế này do Hinshelwood đề xuất năm 1936.

[2] Cơ chế do Off đề xuất năm 1947.

Trong hai thí dụ ở trên, mỗi phản ứng đơn giản là một *phản ứng cơ sở* hay một *bước phản ứng*. Chúng có những đặc điểm sau đây :

1) Phương trình phản ứng phản ánh đúng cơ chế phản ứng, nghĩa là phản ánh đúng sự diễn biến của phản ứng.

2) Bậc của phản ứng bằng với phân tử số của nó, thường bằng 1,2 và rất ít khi bằng 3.

3) Tổng của chúng ứng với phản ứng tổng quát

*Tập hợp các phản ứng cơ sở mà tổng của chúng ứng với phản ứng tổng quát được gọi là cơ chế phản ứng.*

## 5.6.2. ĐỊNH LUẬT VỀ TỐC ĐỘ VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Xác định cơ chế của một phản ứng tức là phân tích phản ứng đó thành một dãy các phản ứng cơ sở. Một cơ chế phản ứng giả định chỉ được thừa nhận nếu nó phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm, mà trước hết là phù hợp với định luật về tốc độ của phản ứng tổng quát. Sau đây là một số thí dụ :

*1) Phản ứng khử nitơ oxit bởi hiđro*

$$2NO + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O + N_2$$

Bằng thực nghiệm người ta tìm được phương trình động học của phản ứng :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = k[NO]^2[H_2] = +\frac{d[N_2]}{dt}$$

Cơ chế được đề xuất gồm ba giai đoạn :

(1) $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ Cân bằng nhanh

(2) $N_2O_2 + H_2 \xrightarrow{k'} N_2 + H_2O_2$ Phản ứng chậm

(3) $H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O$ Phản ứng nhanh

Phản ứng gồm ba giai đoạn, trong đó có một giai đoạn diễn ra chậm. Đây là giai đoạn quyết định tốc độ. Nói một cách khác, tốc độ của phản ứng tổng quát phải bằng tốc độ của phản ứng cơ sở diễn ra chậm nhất.

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k'[N_2O_2][H_2]$$

Với cân bằng nhanh (1) ta có :

$$K_1 = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \quad \rightarrow \quad [N_2O_2] = K_1[NO]^2$$

Thay kết quả này vào phương trình vi phân trên ta được :

$$\frac{d[N_2]}{dt} = K_1 k'[NO]^2[H_2] = k[NO]^2[H_2] \text{ với } k = K_1 k'$$

Như vậy, việc chấp nhận cơ chế trên đã cho phép tìm được phương trình động học của phản ứng phù hợp với kết quả thực nghiệm.

*2) Phản ứng hình thành phosgen*

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

Kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, phương trình động học của phản ứng có dạng :

$$v = \frac{d[COCl_2]}{dt} = k[Cl_2]^{3/2}[CO]$$

Cơ chế của phản ứng do Bodeinstein và Plant đề nghị vào năm 1923 là như sau :

– Cân bằng phân li nhanh của phân tử $Cl_2$ do sự nhiệt phân hay quang phân :

$$Cl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Cl \qquad (1)$$

– Cân bằng nhanh

$$CO + Cl \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} COCl \qquad (2)$$

– Giai đoạn chậm :

$$COCl + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + Cl \qquad (3)$$

Tốc độ hình thành phosgen được quyết định bởi giai đoạn (3)

$$v = \frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[COCl][Cl_2]$$

Với hai cân bằng nhanh (1) và (2) ta có :

$$K_1 = \frac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad K_2 = \frac{[COCl]}{[CO][Cl]} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Suy ra $v = \frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[Cl_2]K_2[CO]\sqrt{K_1[Cl_2]} = k[Cl_2]^{3/2}[CO]$ với $k = k_3.K_2.\sqrt{K_1}$ .

Kết quả thu được phù hợp với kết quả thực nghiệm.

*Bài tập 5.15*

Phương trình động học của phản ứng oxi hoá nitơ oxit bằng oxi

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

có dạng :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

Hãy chứng tỏ rằng, ba cơ chế sau đây đều phù hợp vơi định luật tốc độ trên :

1) $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

2) $NO + NO \overset{K}{\rightleftharpoons} N_2O_2$ Cân bằng nhanh

$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} 2NO_2$ Chậm

3) $NO + O_2 \overset{K'}{\rightleftharpoons} OONO$ Cân bằng nhanh

$NO + OONO \xrightarrow{k_1'} 2NO_2$ Chậm

*Lời giải*

Ta chỉ cần chứng minh 2 trường hợp sau :

Cơ chế 2 :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[N_2O_2][O_2] = k_1.K[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2]\,;\ k = k_1.K$$

Cơ chế 3

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_1'[OONO][NO] = k_1'.K'[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2];\ k = k_1'K'$$

– Từ ba thí dụ trên đây, chúng ta thấy :

1) Một cơ chế phản ứng quyết định một định luật tốc độ, nhưng một định luật tốc độ không thể quyết định được một cơ chế phản ứng.

2) Định luật tốc độ có vai trò rất quan trọng trong việc xác định cơ chế phản ứng. Nhưng để chọn được một cơ chế phản ứng, ngoài định luật này còn phải dựa vào thông tin từ các nguồn khác nữa.

### 5.6.3. CÁC CHẤT TRUNG GIAN CÓ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG. NGUYÊN LÍ BODENSTEIN

*Chất trung gian có khả năng phản ứng là những chất xuất hiện trong một số giai đoạn của cơ chế nhưng không có mặt trong phản ứng tổng quát.*

Chúng có thể là :

1) Các nguyên tử như H, Cl, ...

2) Các gốc tự do như $CH_3^{\bullet}, C_6H_5^{\bullet}, {}^{\bullet}OH$ ...

3) Các ion dương và âm như : cacbocation (chất trung gian mang điện dương ở nguyên tử C), cacbanion (chất trung gian có điện tích âm trên một nguyên tử C).

Đặc điểm chung của các chất trung gian này là chúng rất hoạt động. Vì vậy, có thể chấp nhận rằng, trừ lúc bắt đầu phản ứng, tốc độ hình thành chúng bằng tốc độ tiêu thụ chúng. Nghĩa là ở mọi thời điểm nồng độ của chúng rất nhỏ và đạt tới giá trị ổn định. Nếu kí hiệu nồng độ của một chất là [X] thì ta có :

$$[X] = \text{const và } \frac{d[X]}{dt} = 0$$

Đây chính là nội dung của phương pháp gần đúng trạng thái tựa tĩnh (Quasi – stationary state approximation Q.S.S.A)[1] hay nguyên lí Bodenstein. Dựa vào đây, chúng ta có thể giải quyết một cách đơn giản nhiều bài toán về động hoá học.

*Bài tập 5.16*

Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, ở trạng thái khí hay tan trong dung môi hữu cơ $(CCl_4)N_2O_5$ bị phân huỷ theo định luật động học bậc nhất trong một khoảng rộng về nhiệt độ và áp suất (từ 273 – 423 K và từ 0,04 mmHg – 760 mmHg).

---

[1] Trong các phần tiếp theo, chúng tôi dùng kí hiệu Q.S.S.A để chỉ phương pháp gần đúng trạng thái tựa tĩnh.

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

Chứng minh rằng hai cơ chế phản ứng sau đây đều phù hợp với dữ kiện thực nghiệm nói trên.

1) $$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + O_2 + NO$$

$$NO + N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 3NO_2$$

2) $$N_2O_5 \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k'_2} NO + NO_2 + O_2$$

$$NO_3 + NO \xrightarrow{k'_3} 2NO_2$$

*Lời giải :*

Trong cả hai trường hợp, tốc độ của quá trình tạo thành $O_2$ cũng là tốc độ của phản ứng tổng quát.

1) $$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] \qquad (1)$$

Áp dụng Q.S.S.A cho $NO_3$ ta được :

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] = 0 \qquad (2)$$

Suy ra :

$$[NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}\frac{[N_2O_5]}{[NO_2]} \qquad (3)$$

Thay (3) vào (1) ta được :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[N_2O_5]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k[N_2O_5] \text{ với } k = \frac{k_1.k_2}{k_{-1} + k_2}$$

2) $$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2'[NO_2][NO_3] \quad (1)$$

Áp dụng Q.S.S.A cho $NO_3$ và NO ta được :

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1'[N_2O_5] - k_{-1}'[NO_2][NO_3] - k_2'[NO_2][NO_3] - k_3'[NO_3][NO] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2'[NO_3][NO_2] - k_3'[NO_3][NO] = 0 \quad (3)$$

Từ (3) ta rút ra :

$$k_2'[NO_3][NO_2] = k_3'[NO_3][NO]$$

thay kết quả này vào (2) ta được :

$$k_1'[N_2O_5] - k_{-1}'[NO_2][NO_3] - 2k_2'[NO_2][NO_3] = 0$$

$$[NO_3] = \frac{k_1'[N_2O_5]}{(k_{-1}' + 2k_2')[NO_2]}$$

Thay kết quả này vào (1) ta được :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k'[N_2O_5] \text{ với } k' = \frac{k_1'k_2'}{k_{-1}' + 2k_2'}$$

## 5.6.4. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN

*Phản ứng dây chuyền là phản ứng phức tạp bao gồm một dãy liên tiếp các phản ứng cơ sở, mà ở đó một chất trung gian hoạt động được tạo ra ở một phản ứng cơ sở này bị tiêu thụ trong một phản ứng cơ sở khác, và trong quá trình đó nó được tái sinh và lại tham gia vào quá trình tương tác tạo ra một dãy các phản ứng cơ sở được lặp lại một cách tuần hoàn.*

### 5.6.4.1. Phản ứng dây chuyền không nhánh

Đây là loại phản ứng dây chuyền mà ở đó một tiểu phân của chất trung gian hoạt động (trung tâm hoạt tính) tham gia vào một phản ứng cơ sở chỉ sinh ra một tiểu phân hoạt động mới.

Tất cả các phản ứng dây chuyền đều gồm ba giai đoạn chủ yếu : giai đoạn khơi mào, giai đoạn lan truyền và giai đoạn đứt mạch.

Chúng ta tìm hiểu một cách chi tiết loại phản ứng này qua một số thí dụ cụ thể.

a) Sự tổng hợp hiđro bromua theo phản ứng :

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

Bodenstein và Lind đã nghiên cứu phản ứng này ngay từ năm 1907 và tìm được biểu thức của tốc độ phản ứng trong khoảng nhiệt độ 200 – 300 °C và áp suất 1 atm.

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{[HBr]}{m[Br_2]}} \text{ với } m \approx 10$$

Cơ chế của phản ứng này đã được Christiansen – Herzfeld và Polanyl làm sáng tỏ vào khoảng năm 1919.

*Giai đoạn khơi mào*

Ở giai đoạn này có sự xuất hiện các tiểu phân hoạt động – các nguyên tử $Br^{\bullet}$,

$$Br_2 + M \xrightarrow{k_1} 2\,Br^{\bullet} + M \qquad (1)$$

M- Một phần tử nào đó có mặt trong hệ phản ứng : $Br_2$, $H_2$, HBr.

*Chú ý* : Trong hai phản ứng khơi mào

$$Br_2 + M \longrightarrow 2Br^{\bullet} + M \text{ và } H_2 + M \longrightarrow 2H^{\bullet} + M$$

thì phản ứng đầu dễ xảy ra vì phân tử $Br_2$ kém bền vững hơn phân tử $H_2$ nhiều.

*Giai đoạn lan truyền :*

Ở giai đoạn này các tiểu phân hoạt động tham gia vào các phản ứng cơ sở làm phát triển *mạch dây chuyền*. Mỗi tiểu phân hoạt động tham gia phản ứng chỉ sinh ra một tiểu phân hoạt động mới.

$$Br^{\bullet} + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^{\bullet} \qquad (2)$$

$$H^{\bullet} + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^{\bullet} \qquad (3)$$

$$H^{\bullet} + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br^{\bullet} \qquad (4)$$

Mỗi phản ứng cơ sở là một *mắt mạch*. Tập hợp những phản ứng cơ sở bắt đầu từ một tiểu phân hoạt động và kết thúc bằng sự tái sinh tiểu phân ấy được gọi là một *chu trình* hay *mắt xích của mạch*. Phản ứng (4) là *phản ứng tự ức chế*.

Tốc độ phản ứng được quyết định bởi *độ dài của mạch* nghĩa là bởi số các chu trình được tạo ra bởi một tiểu phân hoạt động sinh mạch.

*Giai đoạn đứt mạch*

Ở giai đoạn này, có sự tái kết hợp của hai nguyên tử Br khi chúng tiếp xúc với một phân tử của môi trường phản ứng.

$$2\,Br^{\bullet} + M \xrightarrow{k_5} Br_2 + M$$

Chúng ta thiết lập phương trình động học của phản ứng dựa vào cơ chế trên :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br^{\bullet}][H_2] + k_3[H^{\bullet}][Br_2] - k_4[HBr][H^{\bullet}] \qquad (1)$$

Áp dụng Q.S.S.A cho các tiểu phân hoạt động $H^{\bullet}$ và $Br^{\bullet}$ ta được.

$$\frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = k_2[Br^{\bullet}][H_2] - k_3[H^{\bullet}][Br_2] - k_4[HBr][H^{\bullet}] = 0 \qquad (2)$$

$$\frac{d[Br^{\bullet}]}{dt} = 2k_1[Br_2][M] - k_2[Br^{\bullet}][H_2] + k_3[H^{\bullet}][Br_2] + k_4[HBr][H^{\bullet}] - 2k_5[Br^{\bullet}]^2[M] = 0 \quad (3)$$

Tổ hợp (2) và (3) ta được :

$$k_1[Br_2][M] = k_5[Br^{\bullet}]^2[M]$$

Suy ra :

$$[Br^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Br_2]} \qquad (4)$$

Thay (4) vào (2) ta được :

$$[H^{\bullet}] = \frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \qquad (5)$$

Thay (4) và (5) vào (1) ta được :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Kết quả này phù hợp với định luật thực nghiệm của Bodenstein.

### 5.6.4.2. Phản ứng dây chuyền phân nhánh

Đây là những phản ứng dây chuyền, trong đó một tiểu phân hoạt động, khi tham gia vào một phản ứng cơ sở, có thể gây ra sự hình thành hai hoặc nhiều tiểu phân hoạt động mới. Kết quả là số tiểu phân hoạt động tăng dần theo cấp số nhân trong quá trình phản ứng, tốc độ phản ứng tăng nhanh và thường kết thúc ở dạng nổ.

Chúng ta xét một thí dụ : Phản ứng giữa oxi và hiđro

Cơ chế thực của phản ứng này vẫn còn chưa được biết chính xác. Về đại thể, nó có thể như sau :

$H_2 + O_2 \longrightarrow 2OH^{\bullet}$ Khơi mào

$OH^{\bullet} + H_2 \longrightarrow H_2O + H^{\bullet}$ Lan truyền

$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + O^{\bullet}$
$O^{\bullet} + H_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + H^{\bullet}$
$O^{\bullet} + H_2O \longrightarrow 2OH^{\bullet}$ } Phân nhánh

$H^{\bullet} \longrightarrow$
$O^{\bullet} \longrightarrow$
$OH^{\bullet} \longrightarrow$ } Đứt mạch trên thành bình

$H^{\bullet} + O_2 + M \longrightarrow HO_2^{\bullet} + M$ Đứt mạch trong pha khí

$HO_2^{\bullet} + M \longrightarrow H_2 + O_2$ Phá huỷ trên thành bình

Tuy cơ chế chính xác của phản ứng còn chưa được biết nhưng sự tồn tại của các phần tử hoạt động $H^{\bullet}, O^{\bullet}, HO^{\bullet}$ và $MO_2^{\bullet}$ thì đã được khẳng định.

Tuỳ theo điều kiện diễn biến của phản ứng, mà chủ yếu là nhiệt độ và áp suất, hai trường hợp sau đây có thể xảy ra :

1) Khi tốc độ của phản ứng phân nhánh lớn hơn tốc độ của phản ứng làm đứt mạch thì nồng độ của các tiểu phân hoạt động tăng đều đặn, và do đó tốc độ lan truyền tăng không có giới hạn. Đây là nguyên nhân gây ra sự nổ.

2) Khi phản ứng làm đứt mạch diễn ra với tốc độ đủ lớn thì số các tiểu phân hoạt động do các phản ứng phân nhánh sản sinh ra không thể luôn luôn tăng dần, phản ứng tổng quát bị khống chế và được duy trì, đồng thời sự nổ không xảy ra.

*Bài tập 5.17*

Đối với phản ứng :

$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \longrightarrow H_2O_{(k)}$$

Người ta cũng đã đề xuất cơ chế sau đây :

$$H_2 \xrightarrow{k_1} 2H^\bullet$$

$$H^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} OH^\bullet + O^\bullet$$

$$O^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_3} OH^\bullet + H^\bullet$$

$$OH^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_4} H_2O + H^\bullet$$

$$H^\bullet \xrightarrow{k_5}$$

$$OH^\bullet \xrightarrow{k_6}$$

1) Thiết lập biểu thức của tốc độ.

2) Chứng minh rằng sơ đồ cho phép giải thích sự tồn tại một áp suất nổ đối với hỗn hợp tỉ lượng.

*Lời giải*

$$v = \frac{d[H_2O]}{dt} = k_4[OH^\bullet][H_2]$$

1) Áp dụng Q.S.S.A cho các tiểu phân hoạt động $H^\bullet, OH^\bullet, O^\bullet$.

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = 2k_1[H_2] - k_2[H^\bullet][O_2] + k_3[O^\bullet][H_2] + k_4[OH^\bullet][H_2] - k_5[H^\bullet] = 0$$

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = k_2[H^\bullet][O_2] + k_3[O^\bullet][H_2] - k_4[OH^\bullet][H_2] - k_6[OH^\bullet] = 0$$

$$\frac{d[O^\bullet]}{dt} = k_2[H^\bullet][O_2] - k_3[O^\bullet][H_2] = 0 .$$

ta tìm được :

$$v = \frac{4k_1k_2k_4[O_2][H_2]^2}{k_5k_6 + k_4k_5[H_2] - 2k_2k_4[H_2][O_2]}$$

3) Sự nổ xảy ra khi tốc độ trở nên vô hạn, nghĩa là :

$$k_5k_6 + k_4k_5[H_2] = 2k_2k_4[H_2][O_2]$$

$$\text{hay } k_5k_6 + k_4k_5\frac{2}{3}\frac{P}{RT} = 2k_2k_4\frac{2}{3}\frac{P}{RT}\ \frac{1}{3}\frac{P}{RT}$$

$$\left(\frac{2}{3RT}\right)^2 k_2k_4P^2 - \frac{2}{3RT}k_4k_5P - k_5k_1 = 0$$

P : áp suất tổng quát

Như vậy, nói chung, ở một nhiệt độ xác định, có thể tìm được một áp suất mà ở đó sự nổ xảy ra.

## 5.7. PHẢN ỨNG QUANG HOÁ HỌC

Phản ứng quang hoá học là những phản ứng giữa các chất khí, chất lỏng hay chất rắn xảy ra dưới tác dụng của ánh sáng. Ở đây, năng lượng cần cho sự khơi mào phản ứng hay sự diễn biến của phản ứng được đưa vào hệ phản ứng dưới dạng những dao động điện từ như ánh sáng nhìn thấy, tia tử ngoại hay đôi khi tia hồng ngoại.

Các phản ứng quang hoá học rất đa dạng. Chúng bao hàm các phản ứng quang tổng hợp các gluxit diễn ra trong cây xanh, các phản ứng là cơ sở của quá trình chụp ảnh, hiện tượng phát quang, hiện tượng mất màu của các chất màu ... Chúng có thể là các phản ứng tổng hợp, phân huỷ, oxi hoá - khử, trùng hợp ...

Một đặc điểm cần được lưu ý là : dưới tác dụng của ánh sáng, không chỉ những phản ứng có khả năng tự diễn biến trong điều kiện khảo sát ($\Delta G < 0$) mới có thể xảy ra mà cả những phản ứng có kèm theo sự tăng entanpi tự do cũng có thể xảy ra. Vì lẽ đó, có thể chia các phản ứng quang hoá học ra làm hai nhóm :

1) Những phản ứng mà trong điều kiện đã cho có khả năng tự diễn biến theo quan điểm nhiệt động học ($\Delta G < 0$) không cần có sự tác động của ánh sáng như phản ứng :

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

Trong những trường hợp như vậy, ánh sáng chỉ giữ vai trò kích thích phản ứng, góp phần làm thắng được năng lượng hoạt hoá lớn của nó. Đôi khi, những phản ứng này còn được gọi là *phản ứng quang xúc tác*.

2) Những phản ứng mà trong điều kiện đã cho không có khả năng diễn biến theo quan điểm nhiệt động học ($\Delta G > 0$) và sự thực hiện chúng đòi hỏi sự cung cấp năng lượng từ bên ngoài. Trong trường hợp này, ánh sáng đã cung cấp năng lượng cho hệ phản ứng.

Phản ứng quang hợp ở cây xanh, một trong những phản ứng quang hoá học quan trọng nhất thuộc loại này.

Ngay từ năm 1817 Grotthus đã thiết lập được rằng, *chỉ những bức xạ nào của ánh sáng được hệ phản ứng hấp thụ mới có thể gây ra biến đổi hoá học.*

Các nguyên tử hay phân tử của các chất phản ứng chuyển sang trạng thái kích thích sau khi đã hấp thụ những lượng tử ánh sáng, nội năng của chúng tăng lên và sự diễn biến của phản ứng là thuận lợi (trong một số trường hợp, năng lượng bức xạ làm cho các phân tử bị phân li).

Quan hệ giữa năng lượng bị hấp thụ và lượng chất đã tham gia phản ứng được biểu thị bằng *định luật đương lượng quang hoá học* do A.Einstein[1] thiết lập vào năm 1912. Theo định luật này, dưới tác dụng của ánh sáng, mỗi phân tử phản ứng hấp thụ một lượng tử bức xạ. Do đó một mol chất hấp thụ năng lượng E.

$$E = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda} \qquad (5.68)$$

$N_A$ : số Avogadro

$\nu$ : tần số của bức xạ

$\lambda$ : độ dài sóng của bức xạ.

c : tốc độ của ánh sáng.

Các bức xạ có độ dài sóng ngắn nhất sẽ có năng lượng lớn nhất và do đó có tác dụng hoá học mạnh nhất. Trong phổ nhìn thấy, các bức xạ tím ($\lambda = 4\,000$ Å ; $E \approx 297$ kJ.mol$^{-1}$) hoạt động nhất, còn các bức xạ đỏ ($\lambda \approx 7500$ Å ; $E \approx 159$ kJ.mol$^{-1}$) ít hoạt động nhất.

Vì lí do này mà có thể làm hiện hình các phim và giấy ảnh kém nhạy trong ánh sáng đỏ.

Việc kiểm chứng thực nghiệm định luật đương lượng quang hoá học cho thấy có những sai lệch giữa các kết quả cho bởi định luật và các kết quả thực nghiệm. Lí do của sự việc này sẽ được trình bày ở phần cuối của mục nhỏ này.

---

[1] Nhà Vật lí học lỗi lạc người Đức, Giải thưởng Nobel 1921.

Người ta thường dùng *hiệu suất lượng tử (φ)* của phản ứng làm tiêu chuẩn cho sự áp dụng định luật. Đó là *tỉ số giữa số phân tử đã tham gia phản ứng và số photon đã bị hấp thụ.*

$$\varphi = \frac{\text{Số phân tử chất đã tham gia phản ứng}}{\text{Số photon đã bị hấp thụ}}$$

Hiệu suất lượng tử của một số phản ứng quang hoá học được ghi ở bảng 5.2.

***Bảng 5.2.* Hiệu suất lượng tử của một số phản ứng quang hoá học ở nhiệt độ thường**

| Phản ứng quang hoá | Miền bước sóng (Å) (gần đúng) | φ (gần đúng) |
|---|---|---|
| 1) $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ | 3 000 – 2 800 | 2 |
| 2) $S_2O_8^{2-} + H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$ | 3 000 – 2500 | 1 |
| 3) $C_{14}H_{10} \rightleftharpoons \frac{1}{2}(C_{14}H_{10})_2$ | < 3600 | 1- 0 |
| 4) $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ | > 4350<br>3660 | 0<br>2 |
| 5) $CH_3CHO \longrightarrow CO + CH_4$ | 3100<br>2537 | 0,5<br>1 |
| 6) $(CH_3)_2CO \longrightarrow CO + C_2H_6$ | < 3300 | 0,2 |
| 7) $NH_3 \longrightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ | 2100 | 0,2 |
| 8) $H_2C_2O_4(+UO_2^{2+}) \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O\ (+UO_2^{2+})$ | 4300 – 2500 | 0,5 -- 0,6 |
| 9) $2NO_3^- \longrightarrow 2NO_2^- + O_2$ | 3000 – 2500 | 0,01 – 0,6 |
| 10) $Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2HCl$ | 4000 | $10^5$ |
| 11) $Br_2 + C_6H_5CH{=}CHCOOH \rightarrow C_6H_5CHBrCHBrCOOH$ | < 5500 | 1 - 100 |
| 12) $C_2H_2 \longrightarrow \frac{1}{n}(C_2H_2)_n$ | 2000 | 7 |
| 13) $CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$ | 4000-4360 | 1000 |

Theo định luật đương lượng quang hoá học thì hiệu suất lượng tử của phản ứng phải bằng đơn vị. Trong thực tế, bên cạnh các phản ứng thỏa mãn điều kiện này, cũng có những phản ứng có hiệu suất lượng tử lớn hơn hoặc bé hơn đơn vị.

Sự sai lệch về phía những giá trị lớn được nhận thấy trong trường hợp phản ứng là phản ứng dây chuyền. Vì vậy, mặc dù các quá trình sơ cấp phù hợp với định luật đương lượng quang hoá học nhưng hiệu suất lượng tử của phản ứng tổng quát phải lớn hơn đơn vị. Đối với những mạch dây chuyền có độ dài không lớn thì hiệu suất lượng tử không thể lớn hơn đơn vị nhiều, nhưng đối với những mạch có độ dài lớn thì hiệu suất đó có thể rất lớn, thí dụ, trường hợp phản ứng quang hoá học $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. Vì độ dài của mạch dây chuyền phụ thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng, cho nên hiệu suất lượng tử cũng phụ thuộc vào điều kiện đó.

Sự sai lệch về phía những giá trị bé của φ xảy ra khi những lượng tử ánh sáng do những phân tử của chất phản ứng hấp thụ bị tiêu dùng một phần vào những quá trình phụ nào đó, ví như khi va chạm năng lượng dư của phân tử được truyền sang phân tử của một chất khác, hoặc chúng bị những phân tử của các chất khác có trong hệ hấp thụ.

*Bài tập 1.8*

Khi cho bức xạ có $\lambda = 3000$ Å và cường độ $2,4917.10^{-2} J.s^{-1}$ đi qua dung dịch HI trong hexan trong 1000 s, người ta thấy lượng HI giảm đi 0,1 mmol. Dung dịch hấp thụ 80% bức xạ đi qua. Tính hiệu suất lượng tử của phản ứng quang hoá học :

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Kết quả thu được có phù hợp với cơ chế phản ứng sau đây không :

$$HI + h\nu \rightarrow H + I$$

$$H + HI \rightarrow H_2 + I$$

$$I + I \rightarrow I_2$$

*Lời giải*

Một lượng tử năng lượng của bức xạ :

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \frac{6,626.10^{-34}.3.10^{8}}{3000.10^{-10}} = 6,629.10^{-19} J.$$

Số photon bị hấp thụ : $\frac{2,4917.10^{-2}.10^{3}.0,8}{6,626.10^{-19}} = 3,0168.10^{19}$

Hiệu suất lượng tử của phản ứng :

$$\varphi = \frac{0,1.10^{-3}6,02.10^{23}}{3,0168.10^{19}} \approx 2 .$$

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với cơ chế phản ứng ở trên. Theo cơ chế này, tiếp theo phản ứng quang hoá học (phản ứng sơ cấp) là hai phản ứng nhiệt (phản ứng thứ cấp). Như vậy, mỗi lượng tử ánh sáng bị hấp thụ đã làm cho hai phân tử HI bị phân huỷ.

## 5.8. XÚC TÁC

### 5.8.1. CÁC ĐỊNH NGHĨA

*Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ phản ứng và sau phản ứng bản chất hoá học cũng như lượng của nó không thay đổi.*

Thí dụ :

– Phản ứng este hoá axit axetic với etanol xảy ra khá chậm, nhưng trở nên nhanh nếu ta thêm axit sunfuric vào hỗn hợp phản ứng.

– Phản ứng oxi hoá lưu huỳnh đioxit thành lưu huỳnh trioxit bởi oxi chỉ xảy ra khi có mặt chất xúc tác (hỗn hợp các khí NO và $NO_2$ ; $V_2O_5$).

Chất xúc tác chỉ có khả năng làm thay đổi tốc độ của các phản ứng có khả năng tự diễn biến về mặt nhiệt động học, nghĩa là các phản ứng có $\Delta G < 0$. Nó cũng không có thể làm thay đổi giới hạn của phản ứng.

Đối với các phản ứng thuận nghịch, chất xúc tác làm tăng tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch ở mức độ như nhau. Nói một cách khác, chất xúc tác không làm chuyển dịch cân bằng của phản ứng mà chỉ làm cho phản ứng nhanh chóng đạt tới trạng thái cân bằng.

Nói chung, chất xúc tác làm tăng tốc độ của một phản ứng và không làm thay đổi trạng thái cuối của nó. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, đặc biệt đối với các phản ứng giữa các chất hữu cơ, nó có tác dụng *định hướng* phản ứng. Thí dụ :

$$CH_3 - CH_2OH \xrightarrow[400\,^oC]{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

$$CH_3 - CH_2OH \xrightarrow[300\,^oC]{Cu} CH_3CHO + H_2$$

Người ta gọi sự xúc tác là *đồng thể* khi chất xúc tác, chất phản ứng, và sản phẩm chỉ hình thành một pha. Trong *sự xúc tác dị thể*, chất xúc tác tạo nên một pha riêng, thường là pha rắn.

Thông thường, chất xúc tác được đưa vào hệ phản ứng. Đôi khi chất xúc tác là một trong các sản phẩm. Đây là *sự tự xúc tác*. Thí dụ, chất xúc tác của phản ứng :

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

là ion $Mn^{2+}$. Lúc ban đầu, tốc độ phản ứng chậm, nhưng khi nồng độ $Mn^{2+}$ đủ lớn thì tốc độ phản ứng tăng nhanh.

Có những chất có khả năng làm giảm tốc độ phản ứng. Chúng được gọi là *chất ức chế*. Thí dụ, đối với phản ứng oxi hoá natri sunfit trong dung dịch bằng oxi thành natri sunfat thì đồng sunfat là chất xúc tác, còn glixerin là chất ức chế. Những chất này thường được dùng để kìm hãm sự diễn biến của các quá trình hoá học không mong muốn.

Cần phân biệt chất xúc tác với *chất tăng hoạt tính* (promotor). Loại chất này làm tăng tốc độ phản ứng nhưng lại bị tiêu thụ trong quá trình phản ứng. Thí dụ, các peoxit hữu cơ là các chất tăng hoạt tính cho các quá trình polime hoá các anken trong kĩ nghệ.

Hoạt tính của nhiều chất xúc tác rắn tăng mạnh khi chúng chứa thêm một lượng nhỏ các *chất kích thích*, Các chất này bản thân không có tác dụng xúc tác nhưng lại làm tăng được hoạt tính xúc tác của chất xúc tác. Thí dụ, hoạt tính xúc tác của $V_2O_5$ (r) đối với phản ứng oxi hoá lưu huỳnh đioxit bằng oxi tăng lên hàng trăm lần khi nó có chứa thêm các sunfat kim loại kiềm.

Hoạt tính của các chất xúc tác có thể bị giảm hay mất hẳn bởi *các chất độc* của xúc tác. Thí dụ, một lượng nhỏ của hợp chất của asen đủ làm ngộ độc $V_2O_5$.

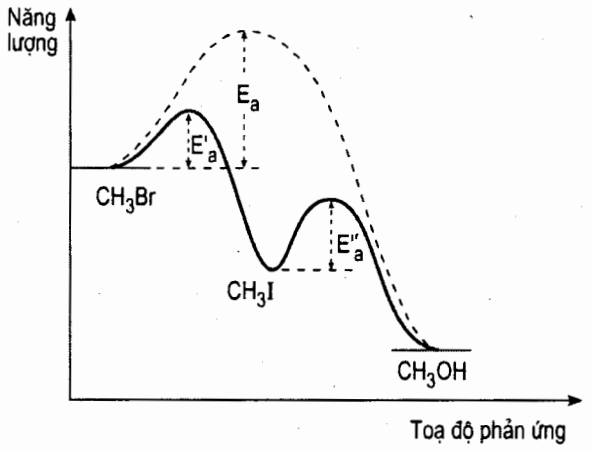
### 5.8.2. XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

#### 5.8.2.1. Cơ chế tác dụng của chất xúc tác

Một trong các biện pháp làm tăng tốc độ của các phản ứng có khả năng tự diễn biến ($\Delta G < 0$) là làm giảm năng lượng hoạt động hoá của chúng. Một sự giảm năng lượng hoạt hoá dù nhỏ cũng đủ gây ra một sự tăng rất lớn tốc độ phản ứng. Thí dụ, khi năng lượng hoạt hoá của một phản ứng diễn ra ở 298 K giảm từ 251–167 $kJ.mol^{-1}$ thì tốc độ tăng chừng $5{,}3.10^{14}$ lần.

*Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách tham gia vào phản ứng, tạo ra sản phẩm trung gian và hướng phản ứng đi theo một con đường ứng với năng lượng hoạt hoá thấp.*

Trên hình 5.9 có trình bày giản đồ năng lượng của phản ứng thuỷ phân metyl bromua có xúc tác là ion iođua (đường ——— ) và không có xúc tác (đường - - - -).




**Hình 5.9**

Tác dụng xúc tác của $I^-$ là như sau : Trước hết , $I^-$ tác dụng nhanh với $CH_3Br$ vì $I^-$ là chất ái nhân tốt hơn $Br^-$ :

$$I^- + CH_3Br \longrightarrow CH_3I + Br^-$$

Tiếp đó là sự thuỷ phân $CH_3I$ cho $CH_3OH$ và tái tạo lại $I^-$. Tốc độ thuỷ phân của $CH_3I$ nhanh gấp đôi tốc độ thuỷ phân $CH_3Br$ :

$$CH_3I + 2H_2O \longrightarrow CH_3OH + H_3O^+ + I^-$$

Các năng lượng hoạt hoá tương ứng với hai giai đoạn này $E'_a$ và $E''_a$ đều nhỏ so với $E_a$.

**5.8.2.2. Định luật động học của phản ứng xúc tác**

Xét phản ứng :

$$R + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RC \xrightarrow{k_2} C + P$$

R : chất phản ứng ; P : sản phẩm ; C : chất xúc tác.

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[RC]$$

Hợp chất RC tương ứng với một cực tiểu tương đối của năng lượng. Ta có thể coi nó như một chất trung gian có khả năng phản ứng và áp dụng Q.S.S.A cho nó.

$$\frac{d[RC]}{dt} = k_1[R][C] - (k_{-1} + k_2)[RC] = 0$$

Suy ra : $$[RC] = \frac{k_1[R][C]}{k_{-1} + k_2}$$

và ta có :

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2[R][C]}{k_{-1} + k_2} \qquad (5.69)$$

Phương trình (5.69) cho thấy, nếu chỉ dùng một lượng nhỏ chất xúc tác thì tốc độ của phản ứng được xúc tác sẽ nhỏ hơn khi dùng một lượng lớn vì tốc độ của phản ứng là bậc nhất đối với chất xúc tác.

### 5.8.2.3. Xúc tác đồng thể trong pha khí

Các quá trình xúc tác đồng thể ít khi diễn ra trong pha khí. Sau đây là hai thí dụ : *Sự phân huỷ ozon với chất xúc tác là đinitơ pentaoxit.*

$$2O_3 \xrightleftharpoons{N_2O_5} 3O_2$$

Cơ chế phản ứng do Ogg đề nghị :

$$N_2O_5 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$$

$$NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_3} NO_3 + O_2$$

$$2NO_3 \xrightarrow{k_4} NO_2 + O_2 + NO_2$$

Áp dụng Q.S.S.A cho $NO_2$ và $NO_3$ ta tìm được :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \left(2\frac{k_1^2 k_3^2 k_4}{k_2^2}\right)^{1/3} [N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3}$$

Kết quả này phù hợp tốt với các dữ kiện thực nghiệm.

*Sự nhiệt phân etanal với chất xúc tác là hơi iot*

$$CH_3CHO \xrightarrow{I_{2(h)}} CH_4 + CO$$

Faull và Rollefson đã đề xuất cơ chế sau đây :

$$I_2 + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I^{\bullet} + M$$

$$I^{\bullet} + CH_3CHO \xrightarrow{k_3} CH_3CO^{\bullet} + HI$$

$$CH_3CO^{\bullet} \xrightarrow{k_4} CH_3^{\bullet} + CO$$

$$CH_3^{\bullet} + HI \xrightarrow{k_5} CH_4 + I^{\bullet}$$

Áp dụng Q.S.S.A cho $I^{\bullet}$ , $CH_3CO^{\bullet}$ và $CH_3^{\bullet}$ ta được :

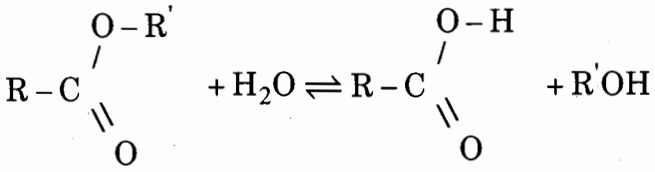
$$v = -\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}\sqrt{[I_2]}[CH_3CHO]$$

Kết quả phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm

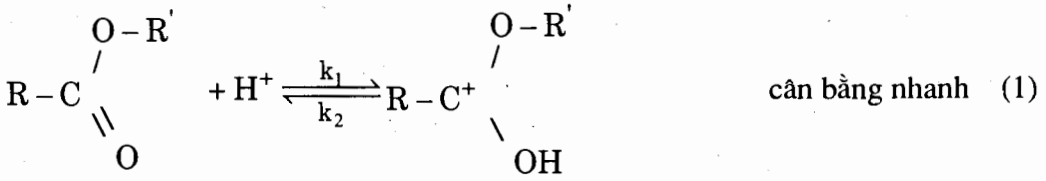
### 5.8.2.4. Xúc tác đồng thể trong pha lỏng. Xúc tác axit – bazơ

Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy có rất nhiều phản ứng hoá học được xúc tác bởi các ion $H_3O^+$ hay $OH^-$ hoặc bởi cả hai ; kiểu xúc tác này được gọi là xúc tác axit – bazơ.

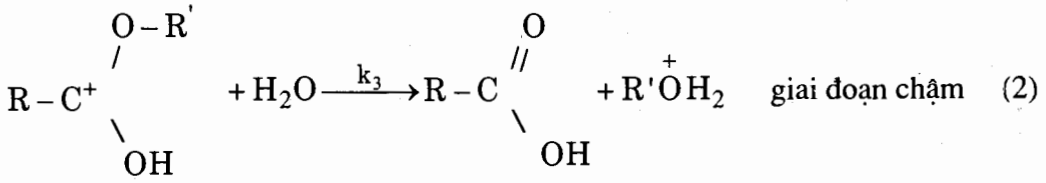
Chúng ta xét một thí dụ : sự thuỷ phân các este với xúc tác là $H_3O^+$



Cơ chế phản ứng

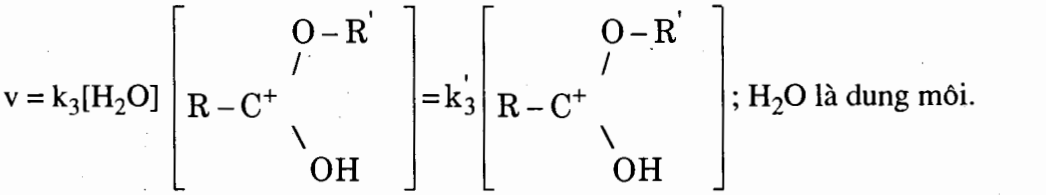


cân bằng nhanh (1)



giai đoạn chậm (2)

giai đoạn rất nhanh (3)



; $H_2O$ là dung môi.

Từ (1) ta có $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\left[ R-C^{+}(OH)(O-R') \right]}{\left[ R-C(=O)(OR') \right][H^+]}$

Như vậy :

$$v = k_3' \frac{k_1}{k_2} \left[ R-C(=O)(OR') \right][H^+] = k \left[ R-C(=O)(OR') \right]$$

k (hằng số tốc độ) = $k_{H^+}[H^+]$ $\left( k_{H^+} = k_3' \frac{k_1}{k_2} \right)$

Phản ứng thuỷ phân các este cũng xảy ra rất nhanh khi có xúc tác là $OH^-$ và ngay khi không có xúc tác vẫn có thể xảy ra :

Các cơ chế phản ứng là như sau :

$$R-C(=O)(O-R') + OH^- \rightleftharpoons R-C(OH)(O^-)(O-R') \quad \text{cân bằng nhanh}$$

$$R-C(OH)(O^-)(O-R') \longrightarrow R-C(=O)(OH) + R'O^- \quad \text{giai đoạn chậm}$$

$$R'O^- + H_2O \longrightarrow R'OH + OH^- \quad \text{giai đoạn rất nhanh}$$

$$R-C(=O)(O-R') + H_2O \longrightarrow R-C(=O)(^+O(H)H) + {}^-OR' \xrightarrow{\text{nhanh}} R-C(=O)(O-H) + R'OH$$

Như vậy, ở trường hợp này, cũng như ở các trường hợp tương tự, biểu thức của hằng số tốc độ có dạng :

$$k = k_o + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] \qquad (5.70)$$

$k_o$ : hằng số tốc độ của phản ứng không xúc tác.

Cũng từ các kết quả nghiên cứu thực nghiệm, người ta lại thấy, đa số các phản ứng được xúc tác bởi $H_3O^+$ và $OH^-$ cũng đồng thời được xúc tác bởi các axit yếu và các bazơ yếu. Do đó, trong trường hợp tổng quát, biểu thức của hằng số tốc độ có dạng như sau :

$$k = k_o + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-] \qquad (5.71)$$

Thí dụ, biểu thức của hằng số tốc độ của phản ứng iot hoá axeton trong môi trường nước được đệm bởi cặp $CH_3COOH$ / $CH_3COO^-$, có dạng :

$$k(s^{-1}) = 4{,}63.10^{-10} + 2{,}73.10^{-5}[H^+] + 0{,}25[OH^-] + 8{,}33.10^{-8}[CH_3COOH] + 2{,}52.10^{-7}[CH_3COO^-]$$

### 5.8.3. XÚC TÁC DỊ THỂ

Xúc tác là dị thể khi chất xúc tác nằm không cùng pha với các chất tham gia phản ứng. Chất xúc tác là chất rắn, các sản phẩm và chất phản ứng ở pha lỏng hay pha khí .

Trong các quá trình xúc tác dị thể, các phản ứng hoá học xảy ra ở bề mặt của chất xúc tác. Diện tích bề mặt càng lớn thì phản ứng càng phát triển. Do đó, các chất xúc tác phải được chế biến sao cho chúng có cấu trúc rất xốp. Có những chất xúc tác có diện tích bên trong đến 1000 $m^3.g^{-1}$.

Chất xúc tác rắn được chia làm hai nhóm lớn :

– Các kim loại chuyển tiếp và các hợp chất của chúng (các oxit, các sunfua).

– Các oxit axit : silic oxit, alumin, các nhôm silicat.

Ngoài ra, cũng có những chất xúc tác rắn, không thuộc hai nhóm này như : $AlBr_3$, $AlCl_3$, $H_3PO_4$ trên kizengua (silicagen).

Trong công nghiệp hoá học vô cơ, chúng ta đều rất quen với hai quá trình hoá học cực kì quan trọng : quá trình tổng hợp $NH_3$ với chất xúc tác là Fe được hoạt hoá bởi hỗn hợp $Al_2O_3$ và $K_2O$ ; quá trình chuyển hoá $SO_2$ thành $SO_3$ với chất xúc tác là $V_2O_5$.

Trong công nghiệp hoá hữu cơ, khoảng nửa thế kỉ trở lại đây, nhiều chất xúc tác rắn đã được dùng cho nhiều loại phản ứng khác nhau.

Hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác rắn có thể bị giảm hoặc mất hẳn do sự có mặt, dù chỉ với một lượng nhỏ, của những chất được gọi là chất độc của xúc tác. Chúng làm giảm hoặc làm mất hẳn tác dụng của chất xúc tác bằng cách gắn cố định vào các vị trí hoạt động của chất xúc tác hay bằng cách tạo thành các hợp chất không hoạt động trên bề mặt của chúng.

Đôi khi, bằng cách chế hoá nhiệt chất xúc tác ở nhiệt độ thích hợp, ta có thể loại bỏ được chất độc. Nếu việc làm này không có hiệu quả thì phải loại bỏ chất xúc tác đã bị ngộ độc.

Một số chất xúc tác rắn, được dùng trong công nghệ hoá chất, rất đắt tiền. Do đó, việc loại bỏ các chất độc của chúng khỏi các chất phản ứng là một việc làm hết sức cần thiết.

### 5.8.3.1. Cơ chế của phản ứng xúc tác dị thể

Phản ứng xúc tác dị thể diễn ra trên bề mặt chất xúc tác rắn. Cơ chế của phản ứng gồm năm giai đoạn.

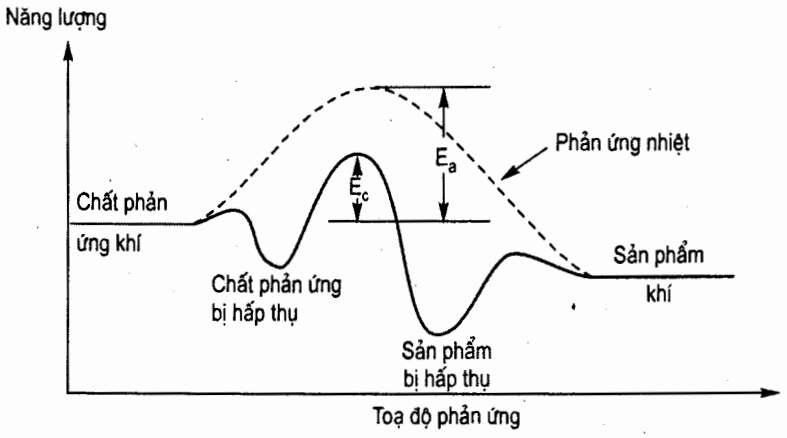
1. Sự khuếch tán của các chất phản ứng trong pha đồng thể tới bề mặt chất xúc tác.

2. Tất cả hoặc một phần chất phản ứng bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Đây là sự hấp phụ hoá học. Khi đó, các phân tử ban đầu bị phân li và hình thành các liên kết hoá học với bề mặt chất xúc tác. Thí dụ, sự hấp phụ hoá học hiđro trên Ni, Pt có kèm theo sự phân li phân tử hiđro thành các nguyên tử và sự hình thành một hiđrua kim loại ở bề mặt của chất xúc tác. Giai đoạn này là thuận nghịch và phát nhiệt.

3. Phản ứng hoá học diễn ra giữa các chất bị hấp phụ hoá học trên bề mặt chất xúc tác, hoặc giữa các chất bị hấp phụ và các chất không bị hấp phụ. Giai đoạn này chậm và quyết định tốc độ.

4. Sự giải hấp các phân tử sản phẩm.

5. Sự khuếch tán các sản phẩm ra xa miền phản ứng.




**Hình 5.10**

Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách làm giảm năng lượng hoạt hoá của giai đoạn quyết định tốc độ.

$E_c$ (năng lượng hoạt hoá khi có xúc tác) << $E_a$

$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$ $\quad E_a = 350\ kJ.mol^{-1}$ $\quad E_c$ trên W = 160 $kJ.mol^{-1}$

$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ $\quad E_a = 184\ kJ.mol^{-1}$ $\quad E_c$ trên Pt = 59 $kJ.mol^{-1}$

### 5.8.3.2. Thuyết đa tử về xúc tác dị thể

Hiện nay, có tồn tại nhiều thuyết khác nhau về xúc tác dị thể. Thuyết hợp chất trung gian, thuyết hợp chất bề mặt, thuyết trung tâm hoạt động, thuyết đa tử, thuyết tập hợp, thuyết điện tử.

Sau đây là nội dung chính của thuyết đa tử

1. Các phân tử chất phản ứng chỉ được hấp phụ ở các tâm hoạt động. Đó là các nguyên tử riêng rẽ hay một số các nguyên tử của chất xúc tác. Giữa sự phân bố các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác và sự phân bố các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử phải có sự tương ứng hình học.

2. Sự hấp phụ các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử trong phân tử tại các tâm hoạt động đã làm yếu các liên kết, hoạt hoá các phân tử và chuẩn bị cho chúng tham gia vào tương tác.

Chúng ta xét hai thí dụ sau đây :

– *Sự hiđro hoá etilen với chất xúc tác là bột Ni.*

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

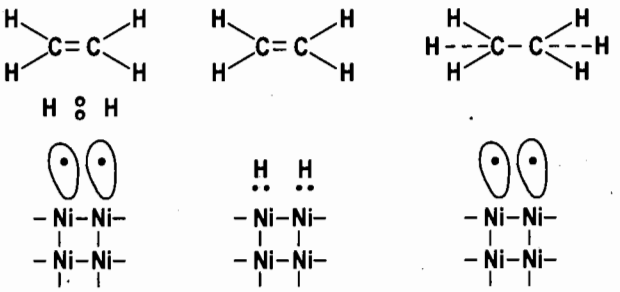
Có thể mô tả tiến trình của phản ứng này bằng sơ đồ sau đây (hình 5.11) : Phản ứng gồm hai giai đoạn :

$2Ni + H_2 \rightarrow 2NiH$ (1)

$2NiH + C_2H_4 \rightarrow 2Ni + C_2H_6$ (2)

Để cho sự diễn biến của phản ứng được thuận lợi, những điều kiện sau đây phải được bảo đảm.

1. Độ bền của liên kết Ni–H ít nhất phải bằng một nửa độ bền của liên kết H – H vì hai liên kết Ni–H đã thay thế một liên kết H –H.



**Hình 5.11.** Sơ đồ tiến trình của phản ứng

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

2. Liên kết Ni–H không được quá bền, nếu không, phản ứng (2) sẽ không xảy ra được.

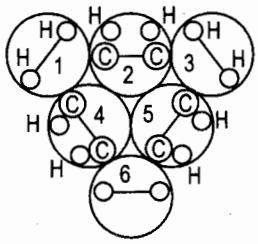
3. Khoảng cách giữa hai nguyên tử H và giữa hai nguyên tử Ni phải tương đương nhau.

*– Sự khử hiđro của xiclohexan.*

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

Quá trình này được tăng tốc bởi Pt. Ở đây các tâm hoạt động là các "lục tử" 1-6 (hình 5.12)

Từng cặp nguyên tử C bị các nguyên tử Pt 2, 4, 5 hấp phụ. Sáu cặp nguyên tử H bị sáu nguyên tử Pt hấp phụ, trong đó các nguyên tử Pt 1, 3, 6 hút các cặp nguyên tử H về phía mình. Do sự phân bố lại các liên kết mà một phân tử benzen và ba phân tử hiđro được hình thành.




**Hình 5.12.** Sự khử hiđro của xiclohexan trên xúc tác Pt

## 5.8.4. XÚC TÁC ENZIM HAY XÚC TÁC MEN

### 5.8.4.1. Định nghĩa và những tính chất cơ bản

Hầu hết các phản ứng hoá học xảy ra trong cơ thể sinh vật đều được xúc tác bởi các enzim. *Đó là một nhóm protein xúc tác, được tạo ra bởi các tế bào sống, làm trung gian và thúc đẩy các quá trình hoá học của sự sống, mà bản thân chúng không tự thay đổi hoặc phá huỷ.* Chúng có khối lượng phân tử rất cao, từ $10^4 - 10^6$ đơn vị cacbon (enzim axetylcholinesteraza xúc tác cho phản ứng thuỷ phân axetylcholin có khối lượng phân tử khoảng $3.10^6$ đvC.

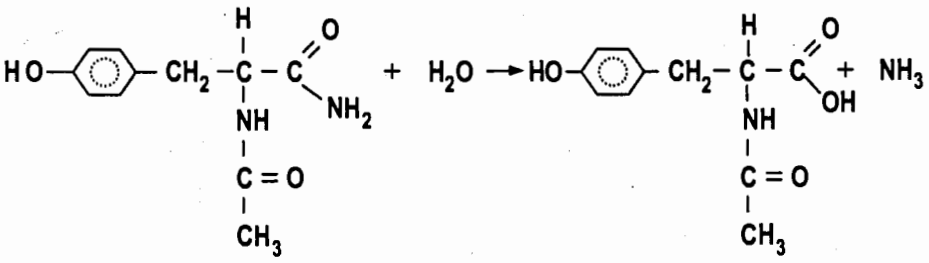
Ngày nay, dù cho người ta đã xác định được cấu trúc của một số enzim, đa số enzim thường chỉ được nhận dạng qua tác dụng của nó. Một số (≈ 150) enzim đã được tách ra ở dạng nguyên chất có cấu trúc chưa được biết.

So với các dạng xúc tác khác, xúc tác enzim có những tính chất rất độc đáo.

Thứ nhất, xúc tác enzim có tính chọn lọc cao đặc biệt. Mỗi enzim không những chỉ xúc tác cho một phản ứng nhất định và có khi chỉ xúc tác cho phản ứng của một đồng phân quang học. Thí dụ : enzim oxidaza – axit amin chỉ xúc tác cho phản ứng oxi hoá, đối với dạng L-axit amin, cho dù trong hỗn hợp có cả đồng phân D.

Để giải thích, người ta cho rằng trong phân tử của mỗi enzim có những trung tâm hoạt động đặc biệt, mà cấu tạo của chúng đã quy định tính chọn lọc cao đặc biệt của enzim.

Tính chất độc đáo thứ hai là tính hiệu quả rất cao. Thí dụ, phản ứng thuỷ phân một amit :



có thể được xúc tác bởi axit, bazơ hay enzim α - chymotrysin. Ở 25 °C, trong môi trường trung tính, phản ứng xúc tác men diễn ra với tốc độ lớn hơn $10^6$ lần tốc độ của phản ứng xúc tác bởi axit hay bazơ.

Đa số enzim hoạt động với tốc độ $10^3$ biến đổi xúc tác/1s/1 phân tử enzim, còn đối với catalaza[1] tốc độ đạt tới $10^7$ biến đổi / 1s. Như vậy, trung bình trong 1s một mol enzim làm biến đổi chừng 1000 mol *chất nền* (chất mà một enzim phản ứng với nó).

Các quá trình xúc tác bởi enzim còn có một đặc điểm rất quý khác, đó là chúng thường diễn ra ở điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường. Chúng ta đều biết nhờ hoạt động của vi khuẩn azotobacter sống ở dưới đất mà quá trình chuyển hoá nitơ trong khí quyển vào đất tạo nguồn dinh dưỡng cho thực vật diễn ra đều đặn ở điều kiện bình thường. Trong khi đó, nếu thực hiện công việc này dựa vào công nghệ hoá chất thì ta phải chịu nhiều phí tổn và ở thời điểm hiện nay không phải nước nào cũng có thể làm được.

Từ những đặc điểm chính ở trên, chúng ta thấy, nếu dùng được các quá trình xúc tác enzim trong sản xuất thì hiệu quả kinh tế sẽ rất to lớn. Vì lí do này mà ngành Công nghệ sinh học đã xuất hiện và phát triển rất mạnh trong thời gian gần đây.

Ngày nay, khoa học hiện đại về các enzim đã xây dựng được nhiều tư liệu về cấu trúc và hoạt tính của chúng. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp nguyên nhân chính xác của tính chọn lọc cao và khả năng tăng tốc mạnh các quá trình hoá học ở nhiệt độ và áp suất thấp của chúng vẫn chưa được sáng tỏ.

Trong một số ít trường hợp, khi có thể tiến hành so sánh, người ta đã tìm thấy rằng năng lượng hoạt hoá của các phản ứng xúc tác enzim thấp hơn năng lượng hoạt hoá của cùng phản ứng nhưng xúc tác bởi chất khác. Mặt khác, người ta cũng thấy có trường hợp sự tăng tốc độ phản ứng lại được quyết định bởi sự tăng thừa số A trong phương trình Arrhenius, hay nói một cách khác, được quyết định bởi yếu tố entropi hoạt hoá (xem các mục nhỏ 9 và 10).

Để minh hoạ, chúng ta xét hai thí dụ sau đây : sự thuỷ phân ure $CO(NH_2)_2$ và adenosintriphotphat $C_{10}H_{18}O_5O_{12}P_3$ với xúc tác axit và xúc tác enzim.

---

[1] Enzim xúc tác cho quá trình $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$

| Sự thuỷ phân ure ($k_1 = A_1 e^{-E_{a_1}/RT}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_3O^+$ | $k_1 = 7{,}4.10^{-7}$ | $A_1 = 1{,}8.10^{10}$ | $E_1 = 24{,}6$ | (62 °C) |
| ureaza | $k_1 = 5{,}0.10^{6}$ | $A_1 = 1{,}7.10^{13}$ | $E_1 = 6{,}8$ | (21 °C) |
| Sự thuỷ phân adenosintriphotphat ($k_2 = A_2 e^{-E_{a_2}/RT}$) | | | | |
| $H_3O^+$ | $k_2 = 4{,}7.10^{-6}$ | $A_2 = 2{,}35.10^{9}$ | $E_2 = 21{,}2$ | (40 °C) |
| myosin | $k_2 = 8{,}2.10^{6}$ | $A_2 = 2{,}64.10^{22}$ | $E_2 = 21{,}1$ | (25 °C) |

Trong trường hợp đầu, sự tăng tốc độ khi có mặt enzim được quyết định chủ yếu bởi sự giảm năng lượng hoạt hoá, còn trong trường hợp thứ hai, bởi sự tăng thừa số A. Mặc dù vậy, trong cả hai trường hợp, hằng số tốc độ đều tăng khoảng $10^{12} - 10^{13}$ lần và phản ứng lại diễn ra ở nhiệt độ thấp.

### 5.8.6.2. Động học của quá trình xúc tác enzim. Phương trình Michaelis-Menten

Phương pháp nghiên cứu động học của quá trình xúc tác men đã được Michaelis và Menten tiến hành từ năm 1913 và cho đến nay, về cơ bản, không có gì thay đổi.

Người ta cho rằng các phân tử chất nền S tác dụng với enzim E tạo ra phức men – nền ES, tiếp đó phức này bị phân huỷ tạo ra sản phẩm P và tái sinh enzim.

$$S + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} E + P$$

Trong quá trình phản ứng, nồng độ ES coi như không đổi, do đó :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - (k_2 + k_3)[ES] = 0 \quad (1)$$

Tốc độ của phản ứng :

$$V = +\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES] \quad (2)$$

Người ta thường khảo sát tốc độ đầu $V_o$ để tránh ảnh hưởng của phản ứng giữa P và E.

Các phương trình thăng bằng vật chất đối với enzim và chất nền :

$$\begin{cases} [E]_o = [E] + [ES] \\ [S]_o = [S] + [ES] + [P] \end{cases}$$

Lúc đầu phản ứng [P] rất nhỏ, mặt khác nồng độ enzim luôn luôn rất nhỏ so với nồng độ chất nền, do đó :

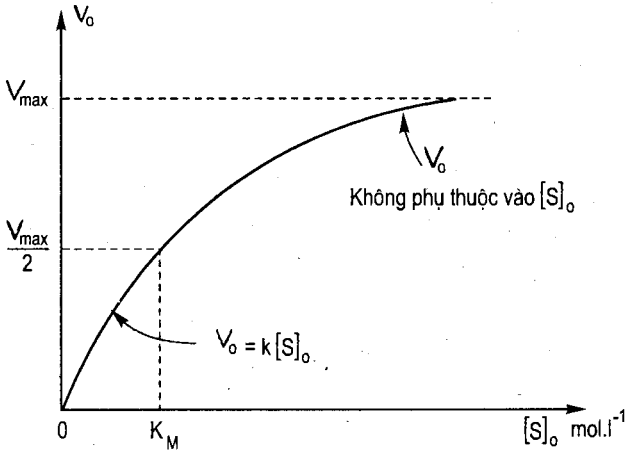
$$[E] = [E]_o - [ES] \text{ và } [S] \approx [S]_o \quad (3)$$

Từ (1), (2) và (3) ta có :

$$V_o = \frac{k_3 k_1 [S]_o [E]_o}{k_2 + k_3 + k_1 [S]_o}$$

$$V_o = \frac{k_3 [S]_o [E]_o}{K_M + [S]_o} \quad \text{với}$$

$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ ; $K_M$ : hằng số Michaelis (5.72)




Hình 5.13

Phương trình (5.72) cho thấy :

– Ở giá trị đủ lớn của $[S]_o$, tốc độ đầu $V_o$ đạt tới giá trị cực đại :

$$V_{max} = k_3 [E]_o \qquad (5.73)$$

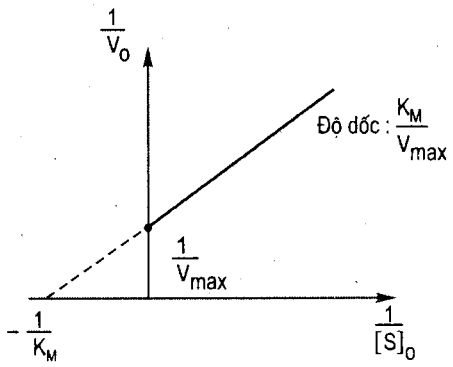
Khi đó enzim được coi là bão hoà bởi chất nền (xem hình 5.13)

– Ở các nồng độ nhỏ của chất nền, tốc độ đầu tỉ lệ với $[S]_o$ .

Hằng số $K_M$ là độ đo ái lực của enzim đối với chất nền. $K_M$ càng lớn thì ái lực này càng nhỏ.

Từ (5.72) và (5.73) ta rút ra :

$$\frac{1}{V_o} = \frac{K_M}{V_{max}[S]_o} + \frac{1}{V_{max}} \qquad (5.74)$$




Hình 5.14

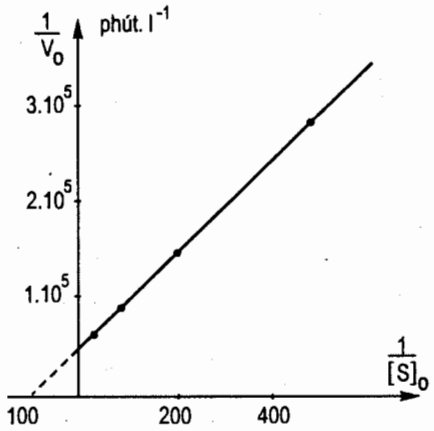
$\frac{1}{V_o}$ là hàm afin (biến $\frac{1}{[S]_o}$). Dựa vào đây ta xác định được $K_M$ và $V_{max}$ bằng phương pháp đồ thị (hình 5.14)

*Bài tập 5.18*

Tốc độ đầu của quá trình sản xuất oxi bằng tác dụng của một enzim lên một chất nền đã được xác định đối với nhiều nồng độ khác nhau của chất nền :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[S]_o$ mol . l$^{-1}$ | 0,050 | 0,017 | 0,005 | 0,002 |
| $V_o$ mm$^3$ phut$^{-1}$ | 16,6 | 12,4 | 6,6 | 3,3 |

Từ các kết quả này, hãy suy ra giá trị của hằng số Michaelis.




*Lời giải*

Dựng đồ thị $\frac{1}{V_o} = f\left(\frac{1}{[S]_o}\right)$, $V_o$ tính bằng $l.phut^{-1}$

Từ đồ thị ta có : $-\frac{1}{K_M} = -100$. Suy ra : $K_M = 10^{-2}\ mol.l^{-1}$

Như đã trình bày ở trên, các phân tử chất nền chỉ liên kết với các phân tử men ở những trung tâm hoạt động. Vì vậy, những chất có khả năng liên kết thuận nghịch với các trung tâm hoạt động của enzim sẽ ngăn cản sự hình thành phức trung gian hoạt động enzim. Không nên lẫn hai khái niệm : chất hãm và chất độc của enzim. Các chất độc tương tác với các trung tâm hoạt động của enzim và chuyển nó thành chất không còn khả năng xúc tác :

Khi có mặt chất hãm In, cần bổ sung phản ứng :

$$E + In \rightleftharpoons EIn$$

Như vậy :

$$[E]_o = [E] + [ES] + [EIn]$$

ở đó : $[EIn] = K_i^{-1}[E][In]$

$K_i$ – Hằng số phân li của EIn.

Nếu $[In]_o >> [E]_o$ thì $[EIn] = K_i^{-1}[E][In]_o$

và $[E]_o = [E] + [ES] + K_i^{-1}[E][In]_o$

$$[E]_o = [E]\left(1 + \frac{[In]_o}{K_i}\right) + [ES]$$

Dùng hệ thức này và giả sử : $[S] \approx [S]_o$, ta có :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 \frac{[E]_o - [ES]}{1 + \frac{[In]_o}{K_i}}[S]_o - k_2[ES] - k_3[ES] = 0$$

Suy ra :

$$[ES] = \frac{k_1[S]_o[E]_o}{1 + \frac{[In]_o}{K_i}} : \left( \frac{k_1[S]_o}{1 + \frac{[In]_o}{K_i}} + k_2 + k_3 \right)$$

$$= \frac{k_1[S]_o[E]_o}{k_1[S]_o + (k_2 + k_3)\left(1 + \frac{[In]_o}{K_i}\right)}$$

và

$$V_o = \frac{k_1 k_3[S]_o[E]_o}{k_1.[S]_o + (k_2 + k_3)\left(1 + \frac{[In]_o}{K_i}\right)}$$

$$= \frac{k_3[S]_o[E]_o}{[S]_o + \frac{(k_2 + k_3)}{k_1}\left(1 + \frac{[In]_o}{K_i}\right)}$$

$$V_o = = \frac{V_{max}[S]_o}{[S]_o + K_M\left(1 + \frac{[In]_o}{K_i}\right)} \qquad (5.75)$$

Ta cũng có thể viết (5.75) ở dạng :

$$\frac{1}{V_o} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_M}{V_{max}}\left(1 + \frac{[In]_o}{K_i}\right).\frac{1}{[S]_o} \qquad (5.76)$$

Như vậy, bằng cách nghiên cứu sự phụ thuộc của $\frac{1}{V_o}$ vào $\frac{1}{[S]_o}$ đối với phản ứng có chất hãm với nồng độ xác định và phản ứng không có chất hãm, ta có thể tìm được $K_M$ và $K_i$. Nếu như $K_M$ đặc trưng định lượng cho ái lực của enzim đối với chất nền, thì $K_i$ đặc

trưng định lượng cho tính hiệu quả của chất hãm. $K_i$ càng nhỏ thì hiệu quả kìm hãm phản ứng của chất hãm càng lớn.

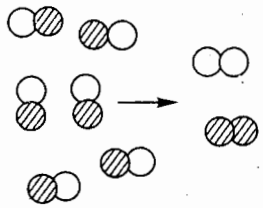
Loại kìm hãm được mô tả ở trên là loại *kìm hãm cạnh tranh*. Nghĩa là, trong quá trình này có sự cạnh tranh liên kết với các trung tâm hoạt động của enzim giữa các phân tử chất nền và các phân tử chất hãm. Ngoài loại này còn có các loại kìm hãm khác.

## 5.9. THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG

Cơ sở lí thuyết quan trọng nhất của Động hoá học là thuyết va chạm hoạt động và thuyết phức chất hoạt động. Trong cả hai thuyết người ta xây dựng những quan điểm và phương trình cho phép tính bằng lí thuyết tốc độ các phản ứng cơ sở, dạng nhiệt, từ đây giải thích được các kết luận đã được rút ra từ thực nghiệm.

Chúng ta xét trước hết thuyết va chạm hoạt động.

Theo thuyết này, các phân tử muốn tương tác được với nhau thì trước tiên chúng phải va chạm với nhau. Va chạm sẽ có hiệu quả nếu :



**Hình 5.15.** Trong ba sự định hướng không gian chỉ có trường hợp thứ hai là thuận lợi cho tương tác hoá học

1. Các phân tử có một năng lượng đủ dư so với mức trung bình để vượt hàng rào năng lượng của phản ứng. Nói một cách khác, năng lượng của chúng phải lớn hơn hay bằng một giá trị tối thiểu nào đó gọi là năng lượng hoạt hoá thực E của phản ứng. Đây là yêu cầu cơ bản.

2. Chúng được định hướng trong không gian thích hợp với nhau, nghĩa là tạo ra một cấu hình thuận lợi cho sự đứt liên kết này và sự hình thành liên kết kia (hình 5.15). Yêu cầu này rất quan trọng khi các phân tử phản ứng có cấu trúc phức tạp.

Như vậy, để tính tốc độ phản ứng hay hằng số tốc độ, trước tiên phải tính số va chạm giữa các phân tử trong một đơn vị thể tích và trong một đơn vị thời gian. Đối với các hệ phản ứng khí, việc làm được dựa vào thuyết động học của các khí. Các kết quả thu được cũng đúng, tuy không thực sự nghiêm ngặt, cho các phản ứng cùng bậc diễn ra trong dung dịch.

Số các va chạm, ở đó năng lượng của các phân tử bằng hay lớn hơn năng lượng hoạt hoá- va chạm hoạt động -, được tính theo định luật Boltzmann

$$Z_{hd} = Z.e^{-\frac{E}{RT}}$$

Chúng ta chỉ xét trường hợp các phản ứng khí hai phân tử :

$$A + B \rightarrow C + D$$

Đối với loại phản ứng này, kết quả tính cho thấy số va chạm giữa các phân tử A và B trong 1 $cm^3$ khí và trong 1s bằng :

$$Z = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left[ 8\pi kT \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \text{ phân tử.cm}^{-3}\text{s}^{-1} \qquad (5.77)$$

$n_i$ – số phân tử chất i có trong $1cm^3$ hệ phản ứng ; $r_i$ và $m_i$ – bán kính phân tử và khối lượng phân tử của chất i, k – hằng số Boltzmann ($k = \frac{R}{N_A}$).

Nếu không để ý đến yêu cầu thứ hai thì tốc độ v của phản ứng sẽ bằng :

$$v = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left[ 8\pi kT \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} \text{ phân tử.cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad (5.78)$$

$$= k n_A n_B$$

$$\text{Suy ra : } k = (r_A + r_B)^2 \left[ 8\pi kT \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} \text{ cm}^3.\text{phân tử}^{-1}.\text{s}^{-1} \qquad (5.79)$$

Để chuyển các đơn vị của v và k sang các đơn vị thông thường ($mol.l^{-1}s^{-1}$ và $l.mol^{-1}s^{-1}$) cần chú ý rằng nồng độ C ($mol.l^{-1}$) liên hệ với nồng độ n (phân tử. $cm^{-3}$) bằng hệ thức : $C = \frac{10^3 n}{N_A}$

Như vậy :

$$k = \frac{-\frac{dC_A}{dt}}{C_A C_B} = \frac{N_A}{1000}(r_A + r_B)^2 \left[ 8\pi kT \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} = Z'.T^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (5.80)$$

Z' : hằng số, không phụ thuộc nhiệt độ và được quyết định bởi phân tử số của phản ứng.

Suy ra :

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{E + \frac{1}{2}RT}{RT^2} \tag{5.81}$$

Mặt khác từ (5.11 a) ta có :

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Như thế :

$$E_a = E + \frac{1}{2}RT \tag{5.82}$$

Trong đó, E là năng lượng hoạt hoá đích thực của phản ứng theo thuyết va chạm hoạt động, còn $E_a$- năng lượng hoạt hoá xác định từ thực nghiệm.

Khả năng của va chạm dẫn đến tương tác hoá học không chỉ quyết định bởi E, mà bởi cả vị trí tương hỗ trong không gian của các phân tử va chạm (yêu cầu thứ hai). Để ý đến yếu tố này, người ta đưa thêm thừa số lập thể P vào phương trình lí thuyết của k (5.80).

$$k = PZ'\sqrt{T}e^{-\frac{E}{RT}} \tag{5.83}$$

P có giá trị từ $10^{-3} \div 10^{-4}$ và đối với các phản ứng rất chậm tới $10^{-6} \div 10^{-9}$. Tuy nhiên, cũng cần lưu ý rằng, có tồn tại những phản ứng (nhất là các phản ứng trong pha khí) có tốc độ lớn hơn tốc độ tính theo thuyết va chạm hoạt động tới $10^4 \div 10^9$ lần và việc giải thích hiện tượng này vượt khỏi khuôn khổ của thuyết.

Tóm lại, từ việc tính bằng lí thuyết tốc độ phản ứng cơ sở, thuyết va chạm hoạt động đã cho phép :

1) Giải thích được sự phụ thuộc có tính chất kinh nghiệm của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ.

2) Khẳng định được vai trò của các yếu tố năng lượng và lập thể trong tương tác hoá học.

## 5.10. THUYẾT PHỨC CHẤT HOẠT ĐỘNG[1]

Thuyết phức chất hoạt động do Ayrinh đề xuất từ năm 1931, sau đó được Polanyi và Evans phát triển thêm.

Thuyết này xuất phát từ những quan niệm sau đây :

---

[1] Thuyết cũng có những tên khác : thuyết trạng thái chuyển tiếp, thuyết tốc độ tuyệt đối của phản ứng.

– Phản ứng hoá học xảy ra được là nhờ sự hình thành từ các tiểu phân phản ứng, khi chúng lại gần nhau, một tổ hợp tạm thời được gọi là *phức chất hoạt động* mà ta có thể biểu thị bằng sơ đồ sau đây :

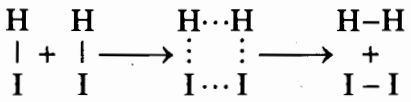
$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow P$$

AB* - phức chất hoạt động ; P – sản phẩm

– Phức chất hoạt động và các chất phản ứng nằm cân bằng với nhau. Nồng độ của chúng tương ứng với cân bằng này có thể được tính ngay khi không có phản ứng nghịch,

– Phức chất hoạt động sau khi được hình thành sẽ phân huỷ để cho sản phẩm phản ứng.

Thí dụ, có thể biểu thị phản ứng phân huỷ hiđro iođua như sau :

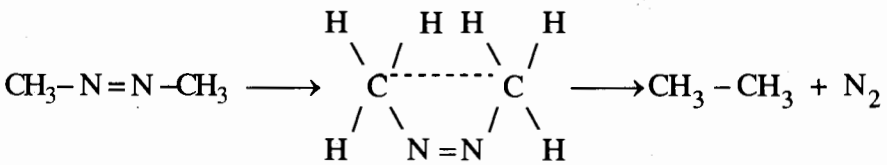


Lúc đầu, khi hai phân tử hiđro iođua còn ở xa nhau thì chỉ có các nguyên tử trong phân tử mới tương tác với nhau. Khi khoảng cách giữa chúng đủ ngắn, thì liên kết giữa các phân tử khác nhau xuất hiện và các liên kết cũ yếu đi. Chất trung gian xuất hiện lúc này là phức chất hoạt động,. Sự yếu đi tiếp tục của các liên kết cũ, sự mạnh dần lên của các liên kết mới sẽ dẫn đến sự phân huỷ phức chất hoạt động để cho các phân tử mới – phân tử hiđro và iot.

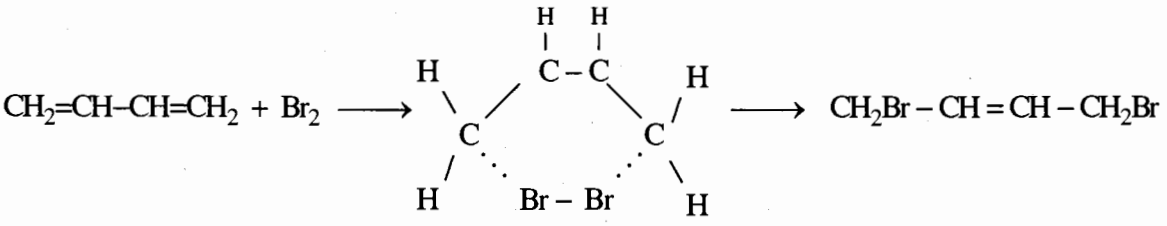
Khi các phân tử lại gần nhau đến một mức độ nào đó, thì giữa chúng sẽ xuất hiện những lực đẩy rất mạnh do lớp vỏ electron bên ngoài phân tử gây nên. Vì vậy, muốn cho phức chất hoạt động được hình thành phải tốn một năng lượng – năng lượng hoạt hoá. Năng lượng hoạt hoá bao giờ cũng nhỏ hơn năng lượng phân li của các liên kết tương ứng nhiều.

Trong đa số trường hợp, cấu hình của phức chất hoạt động là chưa được biết. Sau đây là cấu hình có thể có của phức chất hoạt động của một số phản ứng.

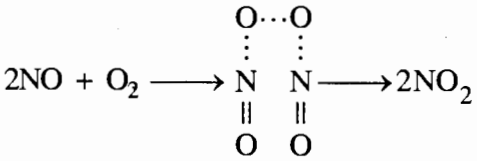
– Phản ứng phân huỷ azometan



– Phản ứng kết hợp brom với butađien

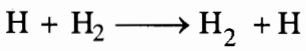


– Phản ứng oxi hoá nitơ oxit

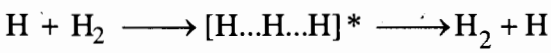


Giản đồ đơn giản và định tính biểu thị sự đi qua trạng thái chuyển tiếp hay phức chất hoạt động đã được trình bày ở mục nhỏ 5.2.2. Muốn mô tả định lượng và chính xác vấn đề này phải xây dựng các mặt thế năng nhiều chiều. Công việc cực kì phức tạp và cũng chỉ thực hiện được cho những phản ứng đơn giản nhất. Tuy nhiên, từ đó người ta lại có thể rút ra nhiều kết luận quan trọng về sự diễn biến của các phản ứng.

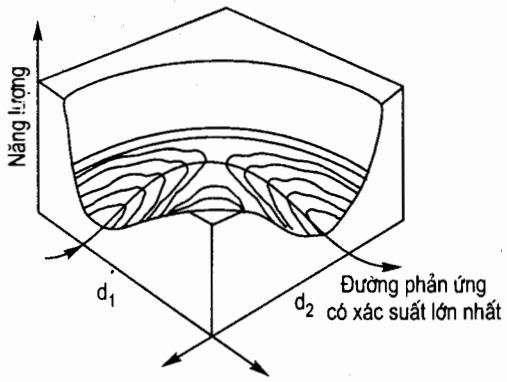
Chúng ta xét phản ứng trao đổi đơn giản nhất :



Trong khuôn khổ thuyết phức chất hoạt động, phản ứng có dạng :



Dựa vào cơ học lượng tử có thể tính được gần đúng thế năng của hệ này. Khi góc liên kết của phức chất hoạt động bằng 180 °C, thế năng của hệ là hàm của các khoảng cách $d_1$ và $d_2$. Có thể biểu diễn sự phụ thuộc này bằng đồ thị. Trên trục hoành và trục tung ghi các khoảng cách $d_1$, $d_2$, còn thế năng được ghi trên trục thẳng đứng (hình 5.16).

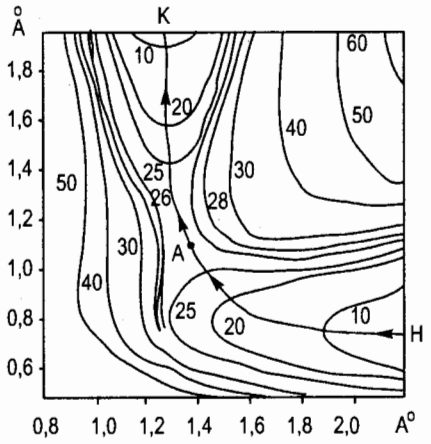



**Hình 5.16.** Sự phụ thuộc của thế năng vào khoảng cách giữa các nguyên tử trong hệ $\underset{d_1}{H}...\underset{d_2}{H}...H$

Những đường ở trên hình vẽ là quỹ tích của các điểm có cùng năng lượng. Chúng được xếp càng cao ở trên trục thẳng đứng khi năng lượng càng cao. Giản đồ thu được giống như hai thung lũng có một yên núi chung.

Phép biểu diễn hai chiều dưới dạng bản đồ với các đường đồng mức năng lượng được trình bày trên hình 5.17.

Ở đồ thị này đường HAK là đường phản ứng. Nó cho thấy, trong tiến trình phản ứng, lúc đầu năng lượng tăng lên, đạt đến giá trị cực đại ở điểm A, sau đó giảm xuống. Sự phân bố các đường đẳng năng lượng chứng tỏ rằng, sự đi lệch khỏi đường HAK về phía phải hay trái đều có kèm theo sự tăng năng lượng. Như vậy, đường này ứng với các năng lượng cực tiểu khi chuyển hệ phản ứng từ trạng thái đầu sang trạng thái cuối. Nó phản ánh tập hợp các trạng thái có xác suất lớn nhất trong tiến trình phản ứng. Điểm A, có năng lượng cực đại, ứng với phức chất hoạt động được tạo ra trên đường phản ứng.




**Hình 5.17**

Bản đồ năng lượng của hệ $H_2$ + H

Bây giờ chúng ta nghiên cứu việc xác định biểu thức của hằng số tốc độ trong phạm vi thuyết phức chất hoạt động.

Xét phản ứng :

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (AB)^* \xrightarrow{k_3} P$$

Như đã trình bày ở đầu mục, trong thuyết phức chất hoạt động người ta xem như nhau tốc độ phản ứng và tốc độ hình thành phức chất hoạt động.

$$A + B \xrightarrow{k_1} AB^* \xrightarrow{k_3} P$$

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_1[A][B] - k_3[AB^*]$$

[AB*] coi như ổn định và ta có :

$$K^* = \frac{[AB^*]}{[A].[B]} = \frac{k_1}{k_3}; \; k_1 = k_3.K^* \qquad (5.84)$$

Phức chất hoạt động AB* khác với phân tử bình thường ở chỗ một dao động cơ bản của nó có hằng số lực rất nhỏ, bị kích thích rất dễ (dao động có biên độ cao) và đã gây ra sự phân li phức chất

thành các sản phẩm. Tần số ν của dao động này bằng $\frac{kT}{h}$[1]. Về thực chất ν chính là hằng số tốc độ $k_3$ của phản ứng phân huỷ phức chất hoạt động thành các sản phẩm.

$$k_1 = k_3 K^* = \nu K^* = \frac{kT}{h} K^* \tag{5.85}$$

Quá trình hình thành phức chất hoạt động cũng được quyết định bởi cùng những quy luật nhiệt động học đã được áp dụng cho các cân bằng hoá học thông thường. Như vậy, ta có :

$$\Delta G^* = -RT\ln K^*$$

$\Delta G^*$ - biến thiên entanpi tự do hoạt hoá và từ đây :

$$k_1 = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{-\Delta G^*/RT}$$

Vì $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ nên :

$$k_1 = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S^*/R} . e^{-\Delta H^*/RT} \tag{5.86}$$

$\Delta H^*$ và $\Delta S^*$- entanpi và entropi hoạt hoá.

Phương trình (5.86) là phương trình cơ bản của thuyết phức chất hoạt động, được dùng để tính hằng số tốc độ của phản ứng hoá học.

Có thể chứng minh được rằng :

$$k_1 = \left(\frac{ekT}{h}\right) e^{\Delta S^*/R} . e^{-E_a/RT} \tag{5.87}$$

So sánh phương trình 5.87 với phương trình Arrhenius ta thấy thừa số A trong phương trình Arrhenius bằng :

$$A = e\left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S^*/R} \tag{5.88}$$

Như vậy, thừa số tần số trong phương trình Arrhenius là hàm của entropi hoạt hoá.

---

[1] Dao động tử có hai bậc tự do, năng lượng của nó là $2 \times \frac{kT}{2} = kT$. Từ $h\nu = kT$, ta có $\nu = \frac{kT}{h}$. k là hằng số Bolzmann (không nên lẫn với hằng số tốc độ k).

# BÀI TẬP

**5.1.**

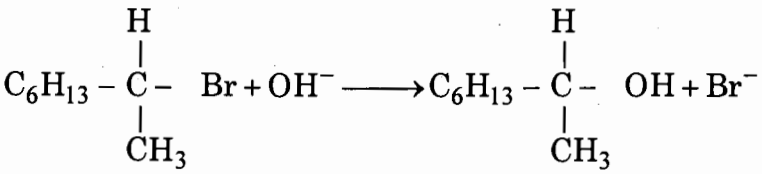
**1.** Hằng số tốc độ của một phản ứng bậc nhất là $2.10^{-4}s^{-1}$. Tính tốc độ của phản ứng ($mol.dm^{-3}s^{-1}$) khi chất phản ứng có nồng độ 2 $mol.dm^{-3}$.

**2.** Tốc độ của một phản ứng bậc hai bằng $4.10^{-3}$ $mol.dm^{-3}.s^{-1}$ khi một trong các chất phản ứng có nồng độ $10^{-3}$ $mol.dm^{-3}$ còn chất kia $2,5.10^{-4}$ $mol.dm^{-3}$.

Tính hằng số tốc độ của phản ứng ($dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$)

*Đáp số : 1. $v = 4.10^{-4}\ mol.dm^{-3}s^{-1}$; 2. $k = 1,6.10^4 dm^3.mol^{-1}..s^{-1}$*

**5.2.** Ở nhiệt độ T các kết quả nghiên cứu động học của phản ứng :



được ghi ở bảng dưới đây :

| t(s) | $10^3$ | $2.10^3$ | $3.10^3$ | $4.10^3$ | $10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $[Br^-]$ mmol.$dm^{-3}$ | 200 | 288 | 336 | 366 | 436 |

Thí nghiệm được tiến hành với 1 l dung dịch chứa 0,5 mol 2-brom-octan và 0,5 mol kali hiđroxit. Xác định bậc phản ứng và tính hằng số tốc độ.

*Đáp số : Bậc 2; $k = 1,4.10^{-3}\ dm^3mol^{-1}s^{-1}$.*

**5.3.** Người ta nghiên cứu hai phản ứng xà phòng hoá sau đây :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

và $CH_3COOCH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$

Bậc của chúng đều bằng 2.

1. Trong trường hợp một, 1 l hỗn hợp phản ứng ban đầu có nhiệt độ 27 °C và chứa $10^{-2}$ mol NaOH và $10^{-2}$ mol $CH_3COOC_2H_5$. Sau 2 giờ, ba phần tư $CH_3COOC_2H_5$ đã bị chuyển hoá. Tính hằng số tốc độ và chu kì bán huỷ.

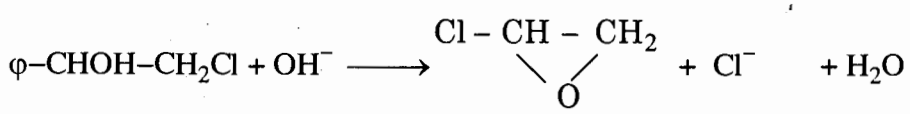
2. Trong trường hợp hai, 1 l hỗn hợp phản ứng ở 25 °C chứa 0,05 mol $CH_3COOCH_3$ và 0,05 mol KOH. Hằng số tốc độ $k_2$ của phản ứng $k_2 = 0,3k_1$. Sau bao lâu thì 5% $CH_3COOCH_3$ bị thuỷ phân.

*Đáp số 1.* $k = 4;1.10^{-2}\ dm^3 mol^{-1} s^{-1}$, $t_{1/2} = 2400s$ ; *2.7,3s*

**5.4.** Đồng vị $^{11}C$ được dùng làm chất đánh dấu trong sinh vật học. Chu kì bán huỷ của nó là 20 phút. Sau 1 giờ thì mẫu còn lại bao nhiêu phần trăm.

*Đáp số : 12,5%*

**5.5.** Stiren φ – CH = $CH_2$ tác dụng với axit hipoclorơ HClO cho clohyđrin φ–CHOH–$CH_2$Cl. Trong môi trường bazơ chất này cho một epoxit



Phản ứng có bậc 2.

Trong môi trường đệm bậc của phản ứng có thay đổi không ?

Ở 18 °C và trong môi trường đệm, người ta đo nồng độ x của $Cl^-$ ở từng thời điểm và được kết quả

| t (phút) | 180 | 360 | 480 | 1140 | 1260 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^3$x (mol/l) | 1,15 | 2,10 | 2,70 | 4,88 | 5,21 | |

Nồng độ ban đầu của clohyđrin bằng $6,86.10^{-3}$M.

Xác nhận bậc của phản ứng và tính hằng số tốc độ.

*Đáp số : Bậc phản ứng giảm 1; k = 1,05.*$10^{-3}$*. phút*$^{-1}$

**5.6.** Phản ứng bậc 1 $(CH_3)_2O \longrightarrow CH_4 + CO + H_2$ diễn ra trong bình kín, áp suất là P. Lúc bắt đầu, chỉ có $(CH_3)_2O$ và $P = P_o = 300,0$ torr. Sau 10s, p = 308,1 torr. Tính hằng số tốc độ k, chu kì bán huỷ của phản ứng.

*Đáp số : $k = 1,36.10^{-3}s^{-1}$; $t_{1/2} = 510s$.*

**5.7.** Để nghiên cứu động học của phản ứng xà phòng hoá axetat etyl, người ta làm thí nghiệm sau đây : Cho vào môi trường phản ứng este và xút sao cho nồng độ của chúng đều bằng 0,05 M. Tiếp đó, cứ sau t phút người ta lại lấy 10 $cm^3$ hỗn hợp phản ứng và chuẩn độ bằng x $cm^3$ dung dịch HCl $10^{-2}$N. Kết quả được ghi ở bảng dưới đây :

| t (phút) | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| x ($cm^3$) | 44,1 | 38,6 | 33,7 | 27,9 | 22,9 | 18,5 |

Tính bậc của phản ứng, hằng số tốc độ và chu kì bán huỷ

*Đáp số : Bậc 2; $k = 0,647\ mol^{-1}l.phut^{-1}$; $t_{1/2}$= 31 phút.*

**5.8.** Xét phản ứng : $C_2H_5I + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + I^-$

Hằng số tốc độ k bằng $5,03.10^{-2}mol^{-1}ls^{-1}$ ở 298 K và 6,71 $mol^{-1}ls^{-1}$ ở 333 K. Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 308 K.

Trong trường hợp nào ta có thể tính được chu kì bán huỷ của phản ứng này,

*Đáp số : 0,36 $mol^{-1}ls^{-1}$ .*

**5.9.** Để xác định bậc của phản ứng cộng brom vào etylen, diễn ra trong tetraclometan ở 25 °C.

$$C_2H_4 + Br_2 \longrightarrow C_2H_4Br_2$$

người ta tiến hành phản ứng với nồng độ của hai chất bằng nhau và xác định thời gian để cho nồng độ của $Br_2$ giảm đi một nửa. Các kết quả thu được là như sau :

| Nồng độ ban đầu $mol.l^{-1}$ | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,0075 |
|---|---|---|---|---|---|
| Thời gian để nồng độ giảm đi một nửa, s | 117 000 | 196 000 | 295 000 | 590 000 | 785 000 |

Xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng.

*Đáp số : $k = 1,7.10^{-4}l.mol^{-1}s^{-1}$*

**5.10.** Để xác định bậc của phản ứng phân huỷ $H_2O_2$ trong dung dịch nước, người ta đem chuẩn độ cùng một thể tích dung dịch $H_2O_2$ ở các thời điểm khác nhau bằng dung dịch $KMnO_4$ (môi trường axit). Kết quả thu được là như sau :

| t (phút) | 0 | 10 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|
| Thể tích dung dịch $KMnO_4$ (ml) | 21,6 | 12,1 | 7,2 | 4,1 |

Xác định bậc của phản ứng.

*Đáp số : Bậc 1.*

**5.11.** Khi đun nóng một hỗn hợp khí gồm 0,1 mol $H_2$ và 0,1 mol $I_2$ ở áp suất 1 bar tới 425 °C thì 1,0% $H_2$ đã chuyển thành HI trong 40 s.

1. Sau bao lâu thì kết quả trên sẽ đạt được nếu áp suất giảm xuống 0,5 bar, các điều kiện khác vẫn như cũ.

2. Nếu áp suất tăng lên 1,50 bar còn các điều kiện khác vẫn như cũ, thì sau 40 s bao nhiêu phần trăm $H_2$ chuyển thành HI.

*Đáp số : 1. 160s* *2 .2,25%.*

**5.12.**

1. Hằng số tốc độ của phản ứng thuỷ phân $CH_3Cl$ bằng $3,32.10^{-10}s^{-1}$ ở 25 °C và $3,13.10^{-9}$ $s^{-1}$ ở 40 °C. Phản ứng là bậc 1. Tính $E_a$.

2. Ở 25 °C tốc độ phản ứng sẽ tăng bao nhiêu lần nếu ta thêm chất xúc tác để giảm $E_a$ xuống còn 100 $kJ.mol^{-1}$.

*Đáp số : 1. $E_a = 115\ kJ.mol^{-1}$* *2.426 lần.*

**5.13.** Trong đioxan, ure tự chuyển thành amonium izoxyanat :

$$OC(NH_2)_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NH_4OCN$$

ở 61 °C $k = 1,62.10^{-5}$ phút$^{-1}$ $k_{-1} = 0,157.10^{-5}$phút$^{-1}$

ở 71 °C $k_1 = 6,35.10^{-5}$ phút$^{-1}$ $k_{-1} = 0,445.10^{-5}$ phút$^{-1}$

Tính $E_a$ của hai phản ứng; hằng số cân bằng của phản ứng , entanpi của phản ứng.

*Đáp số : $E_a = 131\ kJ.mol^{-1}$, $E_a = 100\ kJ.mol^{-1}$; $K_1 = 10,32$, $K_2 = 14,27$.*

*$\Delta H = 31\ kJ.mol^{-1}$.*

**5.14.** Xét phản ứng bậc nhất :

$$(CH_3)_2O \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

Ở 504 °C chu kì bán huỷ của phản ứng là 1550 s.

1) Tính hằng số tốc độ k ở 504 °C.

2) Biết rằng áp suất tổng quát trong bình phản ứng khi có sự phân li hoàn toàn là 1200 mmHg, tính áp suất tổng quát lúc t = 460s.

*Đáp số : 1. $k = 4,47.10^{-4}\ s^{-1}$ 2. $P = 548\ mmHg$.*

**5.15.** Người ta cho $10^{-2}$ mol NaOH vào một bình cầu chứa 1 l dung dịch một este có nồng độ $10^{-2}$ M ở 27 °C. Phản ứng xảy ra thuộc bậc 2 và sau 2 giờ 3/4 este đã bị xà phòng hoá. Khi tăng nhiệt độ lên 127 °C thì tốc độ phản ứng tăng lên gấp 4 lần. Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

*Đáp số : 13,85 $kJ.mol^{-1}$*

**5.16.** Thiết lập phương trình động học của phản ứng diễn ra trong pha khí theo cơ chế sau đây :

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad\qquad B + C \xrightarrow{k_3} D$$

Chứng minh rằng, ở những áp suất cao phản ứng có thể xảy ra theo bậc 1 còn ở những áp suất thấp thì theo bậc 2.

*Đáp số :* $\dfrac{d[D]}{dt} = \dfrac{k_1 k_3 [A][C]}{k_2 + k_3[C]}$

**5.17.** Trong pha khí, phản ứng nhiệt phân etanal

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_4 + CO$$

diễn ra theo cơ chế sau đây :

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3^{\bullet} + CHO^{\bullet}$$

$$CHO^{\bullet} \xrightarrow{k_2} CO + H^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + CH_3CHO \xrightarrow{k_3} H_2 + CH_3CO^{\bullet}$$

$$CH_3CO^{\bullet} \xrightarrow{k_4} CH_3^{\bullet} + CO$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3CHO \xrightarrow{k_5} CH_4 + CH_3CO^{\bullet}$$

$$2CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_6} C_2H_6$$

Hãy cho biết bản chất của phản ứng nhiệt phân này và thiết lập biểu thức của tốc độ phản ứng.

*Đáp số : Phản ứng dây chuyền không nhánh.*

$$v = 2k_1[CH_3CHO] + k_5\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[CH_3CHO]^{3/2}$$

**5.18.** Nitramit bị phân huỷ chậm trong dung dịch nước :

$$NO_2NH_2 \longrightarrow N_2O_k + H_2O$$

Các kết quả thí nghiệm cho thấy :

$$v = k\frac{[NO_2NH_2]}{[H_3O^+]}$$

1. Trong môi trường đệm bậc của phản ứng bằng bao nhiêu ?

2. Trong số các cơ chế sau đây, cơ chế nào có thể chấp nhận được :

a) $NO_2NH_2 \xrightarrow{k_1} N_2O + H_2O$

b) $NO_2NH_2 + H_3O^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} NO_2\,NH_3^+ + H_2O$ Cân bằng nhanh

$NO_2\,NH_3^+ \xrightarrow{k_3} N_2O + H_3O^+$ phản ứng chậm

c) $NO_2NH_2 + H_2O \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} NO_2NH^- + H_3O^+$ cân bằng rất nhanh

$NO_2NH^- \xrightarrow{k_5} N_2O + OH^-$ phản ứng chậm

$H_3O^+ + OH^- \xrightarrow{k_6} 2H_2O$ rất nhanh

Thiết lập hệ thức giữa hằng số tốc độ k và các hằng số tốc độ của cơ chế đã chọn.

3. Chứng minh rằng trong khuôn khổ của cơ chế đã chấp nhận, các ion $OH^-$ là chất xúc tác cho phản ứng phân huỷ của nitramit.

4. Người ta nghiên cứu phản ứng phân huỷ ở trên trong môi trường đệm ở nhiệt độ cố định bằng cách đo áp suất phần P của khí $N_2O$ (thực tế không tan trong nước) trong thể tích không đổi ở trên dung dịch nitramit và thu được các kết quả sau đây :

| t (phút) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| P (mmHg) | 0 | 51 | 93 | 129 | 156 | 180 |

Sau một thời gian khá dài, áp suất xấp xỉ bằng 300 mmHg.

a) Chứng minh rằng các kết quả thực nghiệm phù hợp với định luật động học ở trên. Tính $k' = \dfrac{k}{[H_3O^+]}$.

b) Tính chu kì bán huỷ.

Người ta tiến hành thí nghiệm trong cùng những điều kiện với cùng nồng độ ban đầu của nitramit, nhưng với các dung dịch đệm có pH khác nhau. Ảnh hưởng của pH được xác định bằng việc đo chu kì bán huỷ trong mỗi trường hợp. Bằng phương pháp đồ thị có thể chứng minh được rằng ảnh hưởng này đã được dự kiến trong định luật động học hay không ?

Đáp số : 1. Bậc 1; 2. Cơ chế c; $k = \dfrac{k_4 k_5}{k_{-4}}$ ; 4.a) $k' = 0{,}0366$ phút$^{-1}$

b) $t_{1/2} = 19$ phút.

**5.19.**

1- Bậc của các phản ứng xúc tác bởi enzim bằng bao nhiêu khi

a) Nồng độ của chất nền rất nhỏ.

b) Nồng độ của chất nền rất lớn.

2- Khi nghiên cứu sự phân huỷ ure bởi ureaza người ta được các kết quả sau đây :

| Ure, $mol.dm^{-3}$ | 0,00032 | 0,00065 | 0,00129 | 0,00327 | 0,00830 | 0,0167 | 0,0333 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tốc độ, $mol.dm^{-3}s^{-1}$ | 0,130 | 0,226 | 0,362 | 0,600 | 0,846 | 0,975 | 1,03 |

Tính $V_{max}$ và hằng số Michaelis.

Đáp số : 1. a) bậc 1; b) bậc 0.2; $V_{max} = 1,12\ moldm^{-3}s^{-1}$; $K_M = 2,64.10^{-3}\ mol.dm^{-3}$.

**5.20.** Trong bài tập này, hàm lượng của các khí phản ứng, được coi như lí tưởng, được biểu thị bằng phần triệu thể tích (P. T.T.T). Một khí mà hàm lượng của nó trong một hỗn hợp bằng 1 P.T.T.T có áp suất phần bằng $10^{-6}$.P toàn phần.

Benzen ở trạng thái hơi và được pha loãng bằng khí trơ tác dụng với clo. Giả sử sản phẩm của phản ứng là monoclobenzen và phản ứng là không thuận nghịch.

1. a) Gọi x, y, z lần lượt là hàm lượng của benzen clo và monoclobenzen và k là hằng số tốc độ của phản ứng. Giả sử phản ứng là bậc nhất đối với benzen và clo, hãy biểu thị tốc độ phản ứng theo x và y.

b) Người ta cho vào một bình kín một khí trơ chứa $x_o = 6$ P.T.T.T, của benzen và $y_o = 100$ P.T.T.T của clo (như vậy, có thể coi hàm lượng của clo là hằng số trong quá trình phản ứng). Khi định lượng benzen sau từng khoảng thời gian người ta được các kết quả sau đây :

| Thời gian, phút | 0 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hàm lượng benzen, P.T.T.T | 5 | 4,45 | 4 | 2,8 | 1,6 | 0,5 | 0,15 |

Chứng minh rằng bậc của phản ứng là 1 đối với benzen. Từ đây tính hằng số tốc độ k đã được nói đến ở a.

2. Bây giờ người ta cho vào bình nói ở trên một hỗn hợp chứa 5 P.T.T.T benzen và 5 P.T.T.T của clo.

a) Thiết lập biểu thức x (hàm lượng của $C_6H_6$) = f(t).

b) Tính trị số của các hàm lượng này ở cùng những thời điểm như ở 1.

c) Các kết quả xác định bằng thực nghiệm ghi ở dưới đây không xác nhận các kết quả tính ở trên.

| t, phút | 0 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| x, P.T.T.T, thực nghiệm | 5 | 4,9 | 4,75 | 4,4 | 3,9 | 3,15 | 2,6 |

Hãy chứng minh một cách định tính rằng những sự sai lệch này sẽ được giải thích nếu bậc của phản ứng đối với clo khác 1.

3. Để giải thích kết quả này, người ta thừa nhận rằng phản ứng clo hoá benzen không được thực hiện qua một giai đoạn mà là một phản ứng dây chuyền.

(1) $Cl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Cl^{\bullet}$

(2) $Cl^{\bullet} + C_6H_6 \xrightarrow{k_2} C_6H_5^{\bullet} + HCl$

(3) $C_6H_5^{\bullet} + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_5Cl + Cl^{\bullet}$

a) Cho biết tên của mỗi giai đoạn ?

b) Thiết lập biểu thức tốc độ của phản ứng theo x và y.

c) Tính giá trị của hằng số tốc độ tổng quát từ các kết quả thực nghiệm ở 1.

d) Thiết lập hàm x(t) trong các điều kiện ở 2 và chứng tỏ rằng từ đây ta lại tìm được các kết quả thực nghiệm ở 2c

*Đáp số*

*1-a)* $v = + kxy$. *b)* $k = 1,17.10^{-4}$ *phút*$^{-1}$ *(P.T.T.T)*$^{-1}$

*2-a)* $x = \dfrac{x_o}{1 + kx_o t}$

b)

| t (phút) | 0 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| x, P.T.T.T | 5 | 4,97 | 4,94 | 4,86 | 4,72 | 4,48 | 4,25 |

3. b) $v = k_2 \sqrt{\dfrac{k_1}{k_{-1}}} xy^{1/2}$ c) $k = 1,17.10^{-3}$phút$^{-1}$ $(P.T.T.T)^{-1/2}$

d) $x^{-\frac{1}{2}} = \dfrac{kt}{2} + x_o^{-\frac{1}{2}}$

# Chương 6

# DUNG DỊCH

Sự sống khởi nguồn từ dung dịch. Nhiều chất dùng trong đời sống hàng ngày và trong sản xuất là ở trạng thái dung dịch. Các phản ứng trong các hệ hóa học và sinh học thường có liên quan đến dung dịch. Vì vậy, dung dịch có một ý nghĩa hết sức quan trọng. Những quy luật rút ra từ việc nghiên cứu dung dịch không những giúp cho việc điều khiển các quá trình hóa học trong sản xuất công, nông nghiệp mà còn được vận dụng vào lĩnh vực y học, sinh học, môi trường nhằm bảo vệ và tăng cường sức khoẻ của con người.

## 6.1. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ DUNG DỊCH

### 6.1.1. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA

*a) Dung dịch, chất tan, dung môi*

Nếu cho cát sạch vào một cốc nước, cát bị ướt nhưng nó không biến đổi gì. Hơn nữa, dù có khuấy trộn bao lâu hạt cát vẫn giữ nguyên hình dạng. Nếu ta cũng làm như trên với những hạt muối ăn hoặc những hạt đường kính thì hiện tượng hoàn toàn khác. Các hạt muối hoặc các hạt đường dần dần "biến" vào nước làm xuất hiện vị mặn hoặc ngọt. Khi làm bay hơi hết nước, ta lại thu được muối hoặc đường. Chúng ta nói muối hoặc đường đã ***hoà tan*** trong nước và một ***dung dịch*** đã được tạo ra.

*Dung dịch là một hệ đồng thể gồm các phân tử, nguyên tử hoặc ion của hai hay nhiều chất.*

Dung dịch thường được coi là gồm hai hợp phần : ***dung môi*** và ***chất tan***. Dung môi là chất quyết định trạng thái tồn tại của dung dịch (khí, lỏng hay rắn), là môi trường để chất tan phân tán đồng đều vào đó. Trong trường hợp các chất cùng ở một trạng thái thì chất nào có khối lượng lớn hơn sẽ được coi là dung môi. Thí dụ : hòa lẫn 150 gam đường saccarozơ với 100 gam nước ta được một dung dịch lỏng trong đó nước là dung môi, đường là chất tan. Còn khi trộn lẫn 90 gam benzen với 10 gam toluen ta cũng được một dung dịch lỏng mà dung môi là benzen, chất tan là toluen.

Việc phân biệt dung môi và chất tan như trên chỉ có tính chất tương đối. Chẳng hạn, đối với dung dịch gồm 2 chất lỏng mà một chất là nước thì có những trường hợp dù lượng nước ít hơn người ta vẫn xem nó là dung môi. Thí dụ, hoà lẫn 60 gam axit axetic lỏng với 40 gam nước ta được dung dịch axit axetic 60%. Ở đây nước vẫn được coi là dung môi. Các dung dịch mà dung môi là nước được gọi là dung dịch nước.

Dựa vào trạng thái tồn tại của dung dịch, người ta phân dung dịch ra làm 3 loại : dung dịch khí, dung dịch rắn, dung dịch lỏng.

Một hỗn hợp khí chính là một *dung dịch khí – khí* bởi vì tất cả các khí đều có thể hòa lẫn vô hạn vào nhau. Không khí là dung dịch khí của nitơ, oxi, cacbon đioxit, agon, hơi nước và các khí khác. Vì trong không khí, nitơ chiếm tới 4/5 về thể tích nên có thể nghĩ rằng nó là dung môi. Tuy nhiên cách nhìn nhận như vậy có rất ít ý nghĩa.

Thành phần khí quyển biến đổi chút ít theo địa phương nhưng sự hoà lẫn vô hạn của các khí làm cho sự ô nhiễm luôn có xu hướng lan ra trong phạm vi toàn cầu.

Thật ngạc nhiên lại có những trường hợp một chất khí hoà tan trong một chất rắn. Đó chính là *dung dịch khí – rắn*. Thí dụ, dung dịch hiđro trong kim loại paladi được tạo thành do kim loại paladi hấp thụ khí hiđro. Thể tích hiđro bị hấp thụ ở nhiệt độ phòng lớn gấp 900 lần thể tích của kim loại paladi. Một vài kim loại nặng khác hoặc hợp kim của chúng cũng hòa tan được khí hiđro. Phân tử khí hiđro ở trên bề mặt kim loại bị phân li thành nguyên tử. Các nguyên tử này khuếch tán vào bên trong kim loại và chiếm các chỗ khuyết, các hốc trống, tạo ra các hiđrua thâm nhập với thành phần không hợp thức chẳng hạn $PdH_{0,76}$, $Ti_{1,7}$. Thành phần đó có thể thay đổi tuỳ thuộc điều kiện tạo ra chúng.

Nhiều hợp kim chính là *dung dịch rắn* của các kim loại. Thí dụ, đồng và niken có bán kính khác nhau ít (117 pm và 115 pm) hòa tan vô hạn vào nhau tạo ra hợp kim với bất kì tỉ lệ nào. Một loại dung dịch rắn khác là các tinh thể hỗn tạp. Thí dụ, các loại phèn rất dễ tạo thành tinh thể hỗn tạp bởi vì chúng có cấu tạo tinh thể như nhau. Chẳng hạn, khi làm bay hơi chậm dung dịch chứa phèn nhôm $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ và phèn crom $KCr(SO_4)_2.12H_2O$ ta thu được phèn kép nhôm – crom $K(Al,Cr)(SO_4)_2.12H_2O$. Hai phèn đó hoà tan vô hạn vào nhau, ta có thể thu được tinh thể phèn kép với bất kì tỉ lệ Al/Cr nào.

*Dung dịch lỏng* là dung dịch thu được khi chất khí, chất lỏng hoặc chất rắn hòa tan vào dung môi lỏng.

Trong các loại dung dịch khí, dung dịch lỏng và dung dịch rắn thì dung dịch lỏng là quan trọng và phổ biến hơn cả. Trong chương này, từ đây chúng ta chỉ nghiên cứu loại dung dịch này.

*b) Dung dịch bão hoà. Độ tan*

Ta đã biết, hoà tan muối ăn vào nước sẽ được một dung dịch. Nếu tiếp tục thêm muối vào dung dịch thì sẽ đến một lúc muối không thể tan thêm được nữa. Ta thu được một **dung dịch bão hòa**. Thực ra, lúc này dung dịch đã đạt đến một cân bằng động : một mặt muối ăn tiếp tục tan vào dung dịch, nhưng mặt khác có một lượng muối đúng bằng thế từ dung dịch kết tinh trở lại bề mặt các tinh thể muối ăn hoặc bám vào thành cốc.

Để chứng minh, người ta cho vào cốc dung dịch bão hòa muối ăn đó một mẩu vỡ từ tinh thể muối. Sau vài ngày người ta thu được một tinh thể muối hoàn chỉnh có khối lượng bằng đúng khối lượng của mẩu vỡ đã cho vào. Ở đây, rõ ràng đã phải xảy ra hai quá trình ngược

nhau : các ion từ mẩu tinh thể tan vào dung dịch và các ion từ dung dịch kết tinh vào bề mặt tinh thể. Vì thế mới dẫn tới tạo thành một tinh thể hoàn chỉnh đối xứng cao hơn so với mẩu vỡ.

Như vậy, *dung dịch bão hoà là dung dịch nằm cân bằng với chất tan chưa hoà tan ở điều kiện đã cho.* Nói cách khác dung dịch bão hoà là dung dịch không thể hoà tan thêm được chất tan ở điều kiện đã cho. Dung dịch này bền về mặt nhiệt động và có $\Delta G = 0$.

*Dung dịch chưa bão hoà* là dung dịch còn hoà tan thêm được chất tan ở điều kiện đã cho.

Dung dịch bão hoà không nhất thiết phải chứa chất chưa hòa tan. Người ta có thể lọc bỏ chất chưa hòa tan hoặc pha chế một dung dịch từ những lượng chất tan và dung môi chính xác để đạt được dung dịch bão hoà. Như vậy, một lượng xác định dung môi chỉ có thể hoà tan được một lượng giới hạn chất tan. **Độ tan** là mức đo lượng chất tan có thể hoà tan vào một lượng dung môi xác định ở điều kiện đã cho. Độ tan thường được biểu diễn ra số gam chất tan trên 100 gam dung môi hoặc số mol chất tan trên 1 lít dung dịch, hoặc theo một đơn vị khác. Độ tan là mối quan hệ định lượng giữa dung môi và chất tan trong dung dịch bão hoà. Thí dụ, khi đạt tới dung dịch bão hòa ở 20 °C, p = 1 atm, 100 gam nước hòa tan được 35,8 gam muối ăn (NaCl). Ta nói độ tan của NaCl ở 20 °C là 35,8 gam trong 100 gam nước.

Độ tan phụ thuộc bản chất chất tan, bản chất dung môi và vào nhiệt độ. Đối với các chất khác nhau, nó thay đổi trong một khoảng rất lớn. Trong bảng 6.1 chỉ ra độ tan của một số chất trong cùng một dung môi (trong nước), còn trong bảng 6.2 chỉ ra độ tan của một chất (kali iođua) trong các dung môi khác nhau.

***Bảng 6.1.* Độ tan của một vài chất trong nước ở 20 °C**

| Chất | Độ tan (g /100 g $H_2O$) | Chất | Độ tan (g/ 100 g $H_2O$) |
|---|---|---|---|
| $CaI_2$ | 209 | $H_3BO_3$ | 5 |
| $C_6H_{12}O_6$ (glucozơ) | 200 | $CaCO_3$ | 0,0013 |
| NaCl | 36 | AgI | 0,00000013 |

***Bảng 6.2.* Độ tan của KI trong các dung môi khác nhau ở 20 °C**

| Dung môi | Độ tan (% khối lượng) | Dung môi | Độ tan (% khối lượng) |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 59,8 | $CH_3NO_2$ | 0,307 |
| $NH_3$ (lỏng) | 64,5 | n-$C_4H_9OH$ | 0,20 |
| $HOCH_2CH_2OH$ | 33,01 | $C_6H_5CN$ | 0,05 |
| $CH_3OH$ | 14,97 | $C_6H_5NO_2$ | 0,00016 |
| $CH_3COCH_3$ | 1,302 | $CH_3COOC_2H_5$ | 0,00012 |

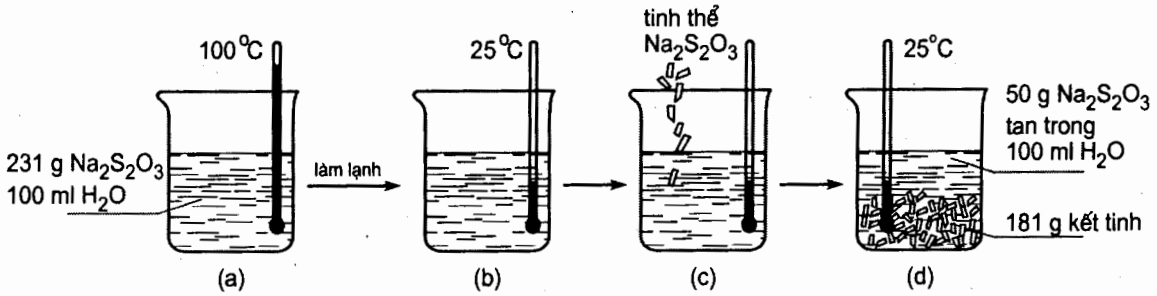
Trong một số trường hợp, độ tan còn phụ thuộc vào áp suất, vào sự có mặt của các chất tan khác hoặc vào các yếu tố khác nữa. Yếu tố cơ bản xác định độ tan của một chất là mối tương quan về lực giữa các phân tử của chính nó và lực giữa phân tử của nó với phân tử dung môi. Thực nghiệm cho thấy rằng các chất có lực giữa các phân tử tương tự nhau thì hòa tan được vào nhau. Chẳng hạn, các hợp chất ion (như muối, kiềm...) hoặc phân cực

mạnh (như HCl, HBr...) thì tan trong dung môi phân cực (như nước, axit sunfuric nguyên chất...) mà không tan trong các dung môi không phân cực (như hiđrocacbon ...). Mặt khác, các chất không phân cực hoặc ít phân cực như dầu, mỡ, cacbon đisunfua, tinh thể iot lại tan trong các dung môi không phân cực (như etxăng, benzen, ete...) mà không tan trong nước. Từ đây, ta có thể hiểu được câu ngạn ngữ từ lâu đã được rút ra từ thực nghiệm : *"Giống nhau thì tan vào nhau"*.

Thường thì những chất có độ tan lớn hơn 1 gam trong 100 gam dung môi được coi là *chất tan tốt*. Những chất có độ tan nhỏ hơn 0,1 gam trong 100 gam dung môi được coi là *chất ít tan* hoặc được coi là chất không tan. Nếu độ tan của một chất ở vào giữa hai giới hạn trên thì nó được gọi là *chất tan vừa phải*.

Có một số chất lỏng hoà tan vào nhau với lượng không giới hạn (thí dụ như rượu và nước) chúng được gọi là *hoà tan vô hạn*. Những chất lỏng không tan vào nhau hoặc hầu như không tan vào nhau được gọi là *không hoà tan vào nhau*. Những chất lỏng hòa tan giới hạn vào nhau được gọi là các chất *hoà tan hạn chế*.

Mặc dù tự nhiên luôn có xu hướng đạt tới cân bằng, tuy vậy vẫn có thể có *dung dịch quá bão hoà*. Đó là các dung dịch chứa lượng chất tan nhiều hơn so với lượng chất tan trong dung dịch bão hòa ở điều kiện đó. Đối với nhiều chất rắn, độ tan giảm khi hạ nhiệt độ. Thông thường, khi làm lạnh dung dịch bão hoà thì tinh thể chất tan sẽ tách ra. Nhưng có trường hợp khi làm lạnh từ từ một dung dịch bão hoà ở nhiệt độ cao đến nhiệt độ thấp hơn mà toàn bộ lượng chất tan vẫn tồn tại ở dạng hoà tan. Lúc này, ta thu được một dung dịch quá bão hoà. Nếu lắc dung dịch quá bão hoà đó hoặc thêm vào dung dịch đó một vài tinh thể chất tan thì lập tức chất tan sẽ tách ra khỏi dung dịch dưới dạng tinh thể và dung dịch sẽ trở thành dung dịch bão hoà. Sở dĩ dung dịch quá bão hoà của các chất rắn hình thành được là vì các phân tử hoặc ion của chúng trong dung dịch không thể tự định hướng để sắp xếp như trong mạng tinh thể của chúng. Mạng tinh thể của một chất càng phức tạp thì hợp chất càng dễ tạo ra dung dịch quá bão hoà. Nếu thêm vào dung dịch quá bão hoà một vài tinh thể cùng kiểu mạng lưới với tinh thể chất tan thì sự định hướng sẽ đạt được trên bề mặt của tinh thể thêm vào. Khi đó chất tan sẽ kết tinh (xem hình 6.1 a, b, c, d). Việc cho tinh thể vào dung dịch quá bão hòa để tạo ra sự kết tinh cưỡng bức gọi là *gây mầm tinh thể*.




**Hình 6.1.** a) Dung dịch bão hoà ở 100 °C ; b) Dung dịch quá bão hoà (ở 25 °C chứa 231 g $Na_2S_2O_3$ trong 100 ml $H_2O$ ; c) Gây mầm tinh thể ; d ) 181 g $Na_2S_2O_3$ kết tinh còn lại dung dịch bão hoà ở 25 °C chứa 50 g $Na_2S_2O_3$ trong 100 ml $H_2O$

Natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3$), natri axetat ($CH_3COONa$) và natri sunfat ($Na_2SO_4$) là những chất dễ tạo thành dung dịch quá bão hòa. Mật ong cũng là dung dịch quá bão hoà của chủ yếu một số loại đường trong nước. Nó được hình thành trong tổ ong khi nước bị bay hơi khỏi dung dịch mật loãng chưa bão hòa.

Thuật ngữ *dung dịch đặc* và *dung dịch loãng* thường được dùng không chặt chẽ lắm để chỉ dung dịch chứa lượng chất tan nhiều hay ít một cách tương đối chứ không có ranh giới xác định. Không nên nhầm lẫn hai thuật ngữ đó với thuật ngữ dung dịch bão hòa và dung dịch chưa bão hòa. Vì dung dịch bão hòa không nhất thiết phải là dung dịch đậm đặc. Dung dịch chưa bão hoà không đồng nhất với dung dịch loãng. Còn dung dịch loãng chưa chắc đã là dung dịch chưa bão hòa. Chẳng hạn, dung dịch $BaSO_4$ bão hoà là một dung dịch cực kì loãng (chứa 0,002 gam chất tan trong 1 lít nước ở 18 °C), trong khi đó dung dịch natri thiosunfat chưa bão hòa lại là dung dịch rất đặc (chứa gần 500 gam chất tan trong 1 lít nước ở 25 °C).

*c) Dung dịch chất điện li*

Trong dung dịch lỏng, các tiểu phân chất tan chuyển động tự do. Nếu các tiểu phân đó là ion thì dung dịch sẽ dẫn điện bởi vì các ion dương sẽ hướng về phía cực âm, các ion âm sẽ chuyển động về phía cực dương của nguồn điện. Bất kì chất nào khi hòa tan tạo được dung dịch dẫn điện thì được gọi là *chất điện li*. Chất nào khi hoà tan hình thành dung dịch không dẫn điện được gọi là *chất không điện li*. Dung dịch chứa chất tan là chất điện li được gọi là *dung dịch chất điện li* (ta sẽ nghiên cứu kĩ dung dịch này ở mục 6.6)

*d) Dung dịch lí tưởng và dung dịch thực*

Các phân tử khí lí tưởng được xem như độc lập và không ảnh hưởng đến nhau. Do đó hiệu ứng nhiệt, sự biến đổi thể tích và áp suất của quá trình pha trộn các khí coi như bằng không ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$ và $\Delta p = 0$) và hỗn hợp khí lí tưởng được coi là dung dịch lí tưởng. Vậy *dung dịch lí tưởng* là dung dịch mà trong đó lực tương tác giữa tất cả các tiểu phân của cả dung môi và cả chất tan là đồng nhất. Thí dụ, trong dung dịch lí tưởng của khí A và B thì lực giữa các phân tử A và A, A và B hoặc B và B đều như nhau. Khái niệm về tính lí tưởng cũng được áp dụng cho các dung dịch lỏng.

Nếu A và B đều là chất lỏng mà hình thành nên một dung dịch lí tưởng thì thể tích của dung dịch sẽ bằng tổng thể tích của chúng và khi chúng tan vào nhau sẽ không có sự thu nhiệt hay tỏa nhiệt nào cả. Chất rắn tan vào trong chất lỏng chỉ tạo thành dung dịch lí tưởng nếu sự có mặt các tiểu phân của chất tan không làm thay đổi lực giữa các phân tử dung môi.

Chẳng hạn, dung dịch loãng chứa chất tan không điện li cũng có thể coi là gần với dung dịch lí tưởng. Ở đó, các phân tử của chất tan phân bố khá xa nhau, lực tương tác giữa chúng khá nhỏ, có thể bỏ qua được, còn lực tương tác giữa các phân tử dung môi thay đổi không đáng kể nên được coi như là giữ nguyên.

Đối với *dung dịch thực* (không lí tưởng) lực giữa các phân tử, giữa các ion hoặc giữa ion và phân tử thường rất khác nhau và rất đáng kể. Do đó, đối với quá trình hình thành dung dịch thực, hiệu ứng nhiệt thường khác không và thể tích cũng thường bị thay đổi. Chẳng hạn, ta xét sự hình thành dung dịch từ hai cấu tử lỏng nguyên chất A và B.

Nếu những phân tử A và B trong dung dịch "hút nhau" với lực yếu hơn lực hút giữa những phân tử A với nhau hoặc giữa những phân tử B với nhau thì dĩ nhiên quá trình rời xa nhau của những phân tử A và những phân tử B để hình thành dung dịch đòi hỏi phải tiêu thụ năng lượng từ ngoài dưới dạng nhiệt. Vì vậy, quá trình hình thành loại dung dịch đó thường hấp thụ nhiệt ($\Delta H > 0$) và có thể kèm theo sự tăng thể tích ($\Delta V > 0$) do chỗ các phân tử ở xa nhau hơn so với khi chúng ở trong các cấu tử lỏng nguyên chất.

Nếu những phân tử A và B trong dung dịch "hút nhau" với những lực mạnh hơn lực hút giữa A với A hoặc giữa những phân tử B với B trong cấu tử lỏng nguyên chất thì dĩ nhiên sự lại gần nhau hơn của các phân tử trong dung dịch giải phóng năng lượng ra ngoài dưới dạng nhiệt, do đó nhiệt hình thành loại dung dịch này mang dấu âm ($\Delta H_{ht} < 0$). Trong một số trường hợp, tương tác giữa các cấu tử có thể dẫn tới những quá trình hoá học (sonvat hoá, hình thành liên kết hiđro, hình thành các hợp chất hoá học ...). Thí dụ : axeton và clorofom có thể hình thành liên kết hiđro yếu với nhau và tạo nên phân tử phức hợp $Cl_3CH...OC(CH_3)_2$ ; axeton và brom hình thành phức phân tử $(CH_3)_2CO.Br_2$. Trong những hệ như vậy, sự hình thành dung dịch thường toả nhiều nhiệt.

## 6.1.2. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

Dung dịch là một hỗn hợp đồng thể, chúng có thể chứa các hợp phần với các tỉ lệ khác nhau. Để biểu thị thành phần của dung dịch, người ta sử dụng một thông tin quan trọng là nồng độ của chúng. **Nồng độ dung dịch** chính là lượng chất tan hòa tan trong một lượng xác định dung môi hay dung dịch. Tùy theo mục đích và lĩnh vực áp dụng người ta dùng các cách khác nhau để biểu diễn nồng độ dung dịch.

*a) Nồng độ mol*

**Nồng độ mol** kí hiệu là M (hoặc rõ hơn là $C_M$) được biểu diễn bằng *số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.*

$$C_M = \frac{\text{Số mol chất tan}}{\text{Thể tích dung dịch } (l)} \ (\text{mol}/l) \qquad (6.1)$$

Dung dịch chứa một mol chất tan trong 1 lít viết là dung dịch 1M được pha chế bằng cách thêm dung môi vào 1 mol chất tan sao cho thu được 1 lít dung dịch. Thí dụ, dung dịch NaCl 1 M có thể được pha chế bằng cách cho 58,5 gam NaCl vào bình định mức rồi thêm nước vào để hòa tan cho đến khi đạt được1 lít dung dịch.

*Thí dụ*, hòa tan 16,7 gam $CaCl_2$ bằng nước đến 400 ml dung dịch. Hãy tính nồng độ mol của dung dịch và nồng độ mol của ion $Cl^-$ .

*Giải :* Ta biết rằng $CaCl_2$ phân li hoàn toàn trong nước

$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2\ Cl^-$$
$$1\ mol \qquad\qquad 2\ mol$$

Số mol $CaCl_2$ là $n_{CaCl_2} = \frac{16,7\,g}{111,0\,g/mol} = 0,150$ mol.

Số mol của $Cl^-$ là $n_{Cl^-} = 2.\ n_{CaCl_2} = 2\ .\ 0,150 = 0,300$ (mol).

$$M_{dd} = \frac{n_{CaCl_2}}{V_{dd}(l)} = \frac{0,150\,mol}{0,40\,l} = 0,375\ mol/l\ ;\ M_{Cl^-} = \frac{n_{Cl^-}}{V_{dd}(l)} = \frac{0,300\,mol}{0,40\,l} = 0,750\ mol/l$$

Vậy nồng độ mol của dung dịch là 0,375 M và nồng độ mol của $Cl^-$ trong dung dịch là 0,75 M.

*b) Nồng độ phần trăm*

**Nồng độ phần trăm** kí hiệu là C% được biểu diễn bằng *tỉ số phần trăm khối lượng chất tan so với khối lượng dung dịch.*

$$C\% = \frac{\text{Khối lượng chất tan}}{\text{Khối lượng dung dịch}}.100\% \qquad (6.2)$$

Thí dụ : Nồng độ phần trăm của dung dịch bão hoà NaCl ở 20 °C (35,9 gam NaCl trong 100 gam nước) được tính như sau :

$$C\% = \frac{35,9}{100 + 35,9}.100\% = 26,41\%.$$

Đôi khi người ta còn biểu diễn nồng độ dung dịch của 2 chất lỏng trộn lẫn ra phần trăm thể tích. Thí dụ, khi pha 2 lít etanol với 3 lít nước ta được dung dịch rượu etylic mà phần trăm thể tích là $\frac{2}{2+3} = 40\%$.

*c) Nồng độ đương lượng*

**Nồng độ đương lượng** kí hiệu là N hoặc rõ hơn là $C_N$ được biểu diễn bằng *số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch.*

$$C_N = \frac{\text{Số đương lượng gam chất tan}}{\text{Thể tích dung dịch (lít)}} \text{ (đương lượng gam / lít)} \qquad (6.3)$$

Thí dụ : Dung dịch $H_2SO_4$ 1 M chứa 1 mol $H_2SO_4$ tức 2 đương lượng gam $H_2SO_4$ trong 1 lít dung dịch. Do đó nồng độ đương lượng của nó là 2 N.

*d) Nồng độ molan*

**Nồng độ molan** kí hiệu là $C_m$ được biểu diễn bằng *số mol chất tan hòa tan trong 1 kg dung môi.*

$$C_m = \frac{\text{Số mol chất tan}}{\text{Khối lượng dung môi (kg)}} \text{ (mol/kg)} \qquad (6.4)$$

*Thí dụ* : Hãy tính nồng độ molan của dung dịch saccarozơ ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M = 342,3) 30% trong nước.

*Giải* : Số mol saccarozơ trong 70 gam nước : $n_{sacc} = \frac{30}{342,3} = 0,08764$ mol.

Nồng độ molan của dung dịch đó là : $C_m = \frac{0,08764 \text{ (mol)} \cdot 1000 \text{ (g)}}{70 \text{ (g)} \cdot 1 \text{ (kg)}} = 1,252$ mol / kg.

*e) Nồng độ phần mol*

**Nồng độ phần mol** kí hiệu là X được biểu diễn bằng *tỉ số giữa số mol một hợp phần trên tổng số mol của tất cả các hợp phần của dung dịch.* Đối với dung dịch gồm $n_A$ mol chất A và $n_B$ mol chất B ta có : nồng độ phần mol của chất A và của chất B là :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

và
$$X_A + X_B = 1 \qquad (6.5)$$

*Thí dụ* : Hãy tính nồng độ phần mol của dung dịch saccarozơ 30%. (Thí dụ ở mục d).

*Giải* : Số mol saccarozơ trong 100 gam dung dịch là : $n_{sacc} = \frac{30}{342,2} = 0,08764$ (mol).

Số mol nước trong 100 gam dung dịch là : $n_{nước} = \frac{70}{18,015} = 3,886$ (mol).

Nồng độ phần mol của saccarozơ là $\frac{0,08764}{0,08764 + 3,886} = 0,02206.$

Nồng độ phần mol của nước là $\frac{3,886}{0,08764 + 3,886} = 0,97794.$

## 6.2. DUNG MÔI LỎNG

Đa số phản ứng hoá học và việc nghiên cứu tính chất của nhiều chất được tiến hành trong các dung môi. Việc lựa chọn dung môi có ý nghĩa rất quan trọng không những đối với việc hoà tan các chất mà còn đối với nhiều tính chất và phản ứng hoá học của chất tan. Việc thay đổi dung môi làm thay đổi những tương tác phức tạp giữa dung môi với chất tan, làm thay đổi hoạt độ chất tan, năng lượng Gip ..., do đó có thể làm thay đổi độ điện li, lực axit – bazơ, thay đổi khả năng phản ứng và cả cơ chế phản ứng, dẫn tới thay đổi cấu tạo sản phẩm phản ứng.

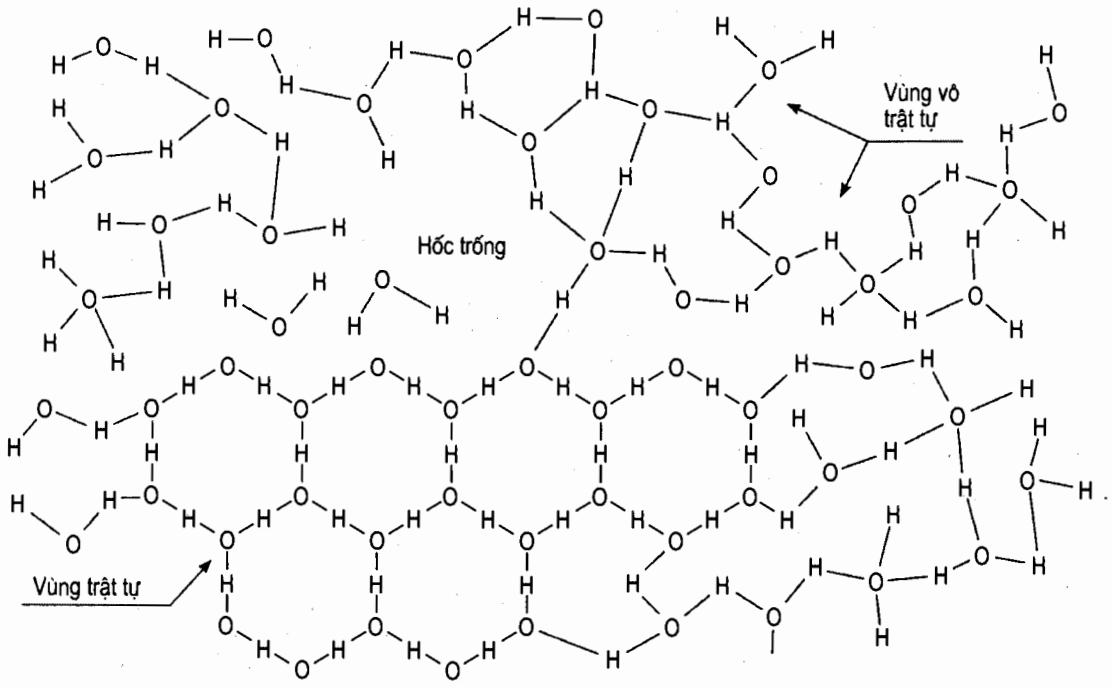
Hoá học ngày nay không chỉ nghiên cứu dung môi như môi trường, trong đó chất tan phân tán và phản ứng với nhau, mà còn nghiên cứu dung môi như một hợp phần tham gia vào mọi hoạt động của chất tan kể cả các phản ứng hoá học của chúng. Vì vậy, ở mục này chúng ta sẽ xét không những cấu trúc và các tính chất vật lí của dung môi như khoảng nhiệt độ mà tại đó chúng ở trạng thái lỏng, momen lưỡng cực và hằng số điện môi mà cả sự son vát hoá (trong đó bao gồm cả tương tác tĩnh điện và tương tác hoá học của dung môi với chất tan như liên kết hiđro, tương tác cho - nhận). Tính chất axit – bazơ (Bronstet và Liuyt) và khả năng tự phân li của dung môi sẽ được xem xét ở chương 7.

### 6.2.1. CẤU TRÚC CHẤT LỎNG

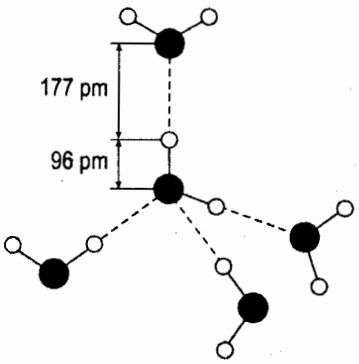
So với chất khí và chất rắn kết tinh, chất lỏng là khó hiểu nhất. Các phân tử chất lỏng ở gần nhau hàng ngàn lần so với các phân tử khí. Chất lỏng hầu như không giảm thể tích khi nén. Chẳng hạn, nước ở 20 $^{o}$C khi nén đến 1000 atm chỉ giảm 4% thể tích. Thế nhưng chất lỏng có thể nhanh chóng thay đổi trật tự các phân tử trong khi vẫn giữ nguyên được mức độ gắn kết giữa các phân tử. Chất lỏng luôn chảy ra để có hình dạng như bình chứa nó, nhưng không có xu hướng chiếm thể tích vô hạn như chất khí. Lực ổn định trạng thái lỏng (lực giữa các phân tử chất lỏng) gồm có lực tĩnh điện (lực Van de Van), liên kết hiđro, tương tác cho - nhận. Đó là những tương tác làm giảm năng lượng của hệ do chúng có entanpi âm. Trong khi đó, entropi của chất lỏng lại có giá trị dương lớn phù hợp với chuyển động tương đối tự do của các phân tử. Độ lớn của entropi chuẩn của chất lỏng phản ánh rõ xu hướng tập hợp các phân tử của chúng.

Phương pháp nhiễu xạ tia X và phương pháp tính toán cho thấy trong dung môi lỏng có những vùng có sự sắp xếp trật tự, có những vùng không trật tự tạo ra những miền, những lớp kế tiếp nhau. Sự sắp xếp các phân tử dung môi trong các vùng, miền đó luôn luôn thay đổi.

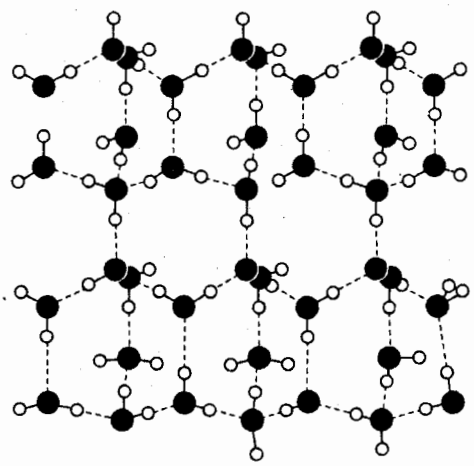
Cấu trúc của các dung môi proton (protic solvent) dung môi có thể cho proton (mục 6.2.2) tỏ ra phức tạp hơn do liên kết hiđro. Chẳng hạn như ở nước lỏng (hình 6.2a). Ở hình 6.2a ta thấy có những vùng vô trật tự gồm từ những phân tử nước liên kết hiđro với nhau không theo một trật tự xác định nào và cả những phân tử nước tự do. Lại có cả những vùng trật tự gồm những phân tử nước liên kết hiđro giống như trong nước đá (hình 6.2.b, c) ; xen lẫn chúng có thể có những "hốc trống".




(a)




(b)



(c)

**Hình 6.2**. a) Cấu trúc nước lỏng gồm nhiều vùng vô trật tự và trật tự hợp thành, mỗi vùng nhỏ đó được coi như một "lớp". (Trên hình, ở vùng trật tự, không biểu diễn đủ 4 liên kết quanh mỗi nguyên tử oxi).

b) Sự tạo liên kết hiđro ở nước đá.

c) Cấu trúc của nước đá.

Khi giảm nhiệt độ, các vùng vô trật tự chuyển dần thành trật tự và khi đạt đến nhiệt độ nóng chảy thì chúng bắt đầu kết tinh thành trạng thái rắn trong đó tất cả các phân tử được

sắp xếp theo một trật tự xác định. Ngược lại, khi tăng nhiệt độ thì các vùng trật tự chuyển dần thành các vùng vô trật tự. Khi đạt đến nhiệt độ sôi thì chuyển thành các phân tử hoàn toàn tự do.

Từ nhiệt độ nóng chảy đến nhiệt độ sôi là khoảng nhiệt độ ở đó dung môi là chất lỏng. Từ bảng 6.3 và 6.4 cho ta thấy, nhiều dung môi như nước, axetonitril, tetrahiđrofuran (THF), đimetylsufoxit (DMSO), benzen, cacbon tetraclorua, clorofom, etanol, metanol ... là chất lỏng ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Nếu sử dụng được những dung môi này là thuận tiện nhất vì điều kiện làm việc với chúng dễ dàng. Nhiều phản ứng hoá học hoặc quá trình sản xuất cần phải tiến hành ở nhiệt độ cao hơn hoặc thấp hơn nhiều so với nhiệt độ phòng. Khi đó phải lựa chọn để sử dụng một trong các dung môi như đimetyl fomamit, đimetyl sunfoxit, axit sunfuric hoặc axetonitril, hiđro florua,... mới thích hợp.

Thể nóng chảy của các muối cũng có thể coi là các dung môi lỏng. Chẳng hạn, trong những quá trình điều chế muối của các kim loại hoá trị thấp như $Cd_2[AlCl_4]_2^{2-}$, $[(C_2H_5)_2H_2N]_2[Re_2Cl_8]$ phải tiến hành trong các muối nóng chảy, nhiệt độ phản ứng khoảng vài trăm độ :

$$CdCl_2 + Cd \xrightarrow{AlCl_3\ \text{lỏng}} Cd_2^{2+}[AlCl_4]_2^{2-}$$

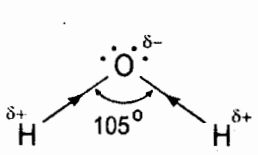
$$Re_3Cl_9 \xrightarrow{(C_2H_5)_2H_2NCl\ \text{lỏng}} [(C_2H_5)_2H_2N]_2^{2+}\ [Re_2Cl_8]^{2-}$$

Đặc biệt, khi sản xuất nhôm trong công nghiệp bằng phương pháp điện phân người ta dùng criolit $Na_3[AlF_6]$ nóng chảy để hoà tan nhôm oxit ($Al_2O_3$). Nhiệt độ phản ứng tới gần 1000 °C.

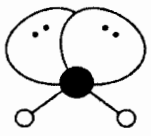
## 6.2.2. PHÂN LOẠI DUNG MÔI

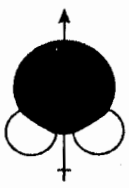
*a) Dung môi nước và dung môi không phải nước*

Nước là dung môi phổ biến và quan trọng nhất. Nước chiếm tới 70% bề mặt Trái Đất. Chúng ta sử dụng nước hàng ngày, vì vậy, vẫn cho rằng đó là một chất lỏng bình thường. Tuy nhiên, chính nước thường lại là một chất lỏng có rất nhiều điểm bất thường so với các chất lỏng khác. Về phương diện dung môi, nước là một dung môi tuyệt vời, nó hoà tan được rất nhiều chất, từ những hợp chất ion, các hợp chất phân cực mạnh, những hợp chất hữu cơ phân cực yếu đến cả những khí hoàn toàn không phân cực như $O_2$, $N_2$ ... Chính vì vậy, nước là dung môi khởi nguồn cho sự sống và cũng là dung môi có ý nghĩa quyết định sự tồn tại của mọi cơ thể sống. Sở dĩ nước đảm nhận được vai trò vạn năng và trọng yếu như vậy là vì cấu trúc phân tử của nó (hình 6.3).



(a)


(b)


(c)

**Hình 6.3.** Phân tử nước :

a) electron bị hút về phía oxi ;

b) 2 cặp electron tự do ở O ;

c) phân tử nước gọn nhỏ nhưng là một lưỡng cực mạnh

Phân tử nước tổ hợp trong mình nó hai đặc điểm quan trọng của dung môi : 1) Nó là một lưỡng cực mạnh. 2) Nó có khả năng tham gia tạo liên kết hiđro vừa với tư cách "cho proton" vừa với tư cách "nhận proton". Thật vậy, hai liên kết O–H phân cực mạnh hợp với nhau một góc 105 $^{o}$ làm cho phân tử nước có momen lưỡng cực khá lớn. Hai nguyên tử H ở phân tử nước đều mang điện tích dương lớn ($\delta^+$) nên dễ dàng tạo liên kết hiđro với các nguyên tử của các nguyên tố âm điện. Nguyên tử O của phân tử nước còn hai cặp electron tự do lại mang điện tích($\delta^-$) nên rất dễ tiếp nhận $H^{\delta+}$ để tạo ra liên kết hiđro (hình 6.3.b).

Tính chất lưỡng tính cũng là một ưu điểm của nước với tư cách là dung môi. Khi gặp chất tan là axit mạnh hơn, nó thể hiện như một bazơ. Khi gặp chất tan là bazơ mạnh hơn, nó thể hiện như một axit. Ngoài ra tính bền nhiệt cao cũng là một ưu điểm của nước.

Có nhiều dung môi không phải nước cũng rất quan trọng không những trong nghiên cứu mà cả trong sản xuất và đời sống. Dung môi không phải nước thường gặp nhất là các dung môi hữu cơ như n- hexan, benzen, etanol, metanol, ete eylic, axeton, clorofom, đicloetan, đimetylsunfoxit ... hoặc các chất vô cơ như $CS_2$, $SO_2$ (lỏng), $NH_3$ (lỏng), $CH_3COOH$ (nguyên chất), $H_2SO_4$ (tinh khiết), HF (lỏng) ... (bảng 6.3 và 6.4).

*b) Dung môi phân cực và dung môi không phân cực*

*Dung môi phân cực* là dung môi có chứa một hoặc nhiều liên kết cộng hoá trị phân cực mạnh làm cho phân tử có momen lưỡng cực lớn. Sự chênh lệch về độ âm điện giữa hai nguyên tử càng lớn thì liên kết giữa chúng càng phân cực:

| Liên kết phân cực nhiều | Liên kết phân cực vừa | Liên kết hầu như không phân cực |
|---|---|---|
| C=O, S=O, C≡N, O–H, F–H | N–H, C–O, C–N, C–Cl | C–C, C–H, C–S |

Nước là dung môi phân cực mạnh vì momen lưỡng cực lớn 1,86 D mà phân tử lại gọn và nhỏ (Hình 6.3 c). Hiđrocacbon như hexan, benzen chỉ chứa các liên kết cacbon– cacbon không phân cực hoặc C–H hầu như không phân cực nên chúng là những *dung môi không phân cực*.

Giữa dung môi loại phân cực mạnh và dung môi không phân cực là những dung môi phân cực trung gian. Chẳng hạn, metanol ($CH_3OH$), etanol ($C_2H_5OH$) có liên kết O–H phân cực mạnh, liên kết C – O phân cực yếu nên là những dung môi phân cực khá, còn ete etylic ($C_2H_5OC_2H_5$) chỉ có liên kết C – O phân cực yếu nên nó dung môi phân cực yếu. Đại lượng quan trọng đặc trưng định lượng độ phân cực của dung môi là momen lưỡng cực. (Xem bảng 6.3 và 6.4 và mục 6.2.3).

*c) * Dung môi proton và dung môi không proton*

*Dung môi proton* (protic sonvent) là những dung môi mà phân tử của chúng chứa các proton có khả năng tự ion hoá để tạo ra proton sonvat hoá và chúng ít nhiều có tính chất axit Bronsted. Thí dụ $H_2O$, HF lỏng, HCN lỏng, $H_2SO_4$ , $C_2H_5OH$, $C_6H_5OH$, $C_6H_5NH_2$ ...

Ngay cả $NH_3$, thường được coi là bazơ, ở trạng thái lỏng cũng là dung môi proton và có thể nhường proton cho các bazơ mạnh hơn nó. Một đặc trưng định lượng cho các dung môi proton là hằng số tự phân li của chúng (xem mục 7.5). Hằng số tự phân li của dung môi càng lớn thì lực axit của nó càng mạnh. Lực axit của dung môi proton có vai trò to lớn đối với lực axit hoặc lực bazơ của axit hoặc bazơ trong dung môi đó. Chúng ta sẽ nghiên cứu chi tiết các tính chất này ở mục 7.6.

Tính chất vật lí của một số dung môi proton được liệt kê ở bảng 6.3.

***Bảng 6.3.* Tính chất vật lí của một số dung môi proton**

| Tên | Công thức | $t_{nc}$, $^oC$ | $t_s$, $^oC$ | Mô men lưỡng cực $\mu$(D) | Hằng số điện môi, $\varepsilon$ ' |
|---|---|---|---|---|---|
| Axit flosunfonic | $HSO_3F$ | – 89,0 | 162,7 | | ≈120 |
| Axit sunfuric | $H_2SO_4$ | 10,37 | 328,6 | | 100 |
| Axit nitric | $HNO_3$ | – 41,6 | 86 | 2,16 | |
| Axit photphoric | $H_3PO_4$ | 42,35 | | | ≈ 61 |
| Hiđro florua | HF | –89,4 | 19,51 | 1,91 | 60(19 $^oC$) |
| Hiđro clorua | HCl | – 114,6 | –84,1 | 1,03 | 9,28 (– 95 $^oC$) |
| Axit fomic | HCOOH | 8,3 | 100,5 | 1,74 | 57,9 (20 $^oC$) |
| Axit axetic | $CH_3COOH$ | 16,6 | 118,2 | | 6,19 |
| Axit trifloaxetic | $HOOCCF_3$ | –15,4 | 71,8 | | ..... |
| Hiđro xianua | HCN | –13,2 | 25,7 | 2,8 | 106,8 |
| Hiđro sunfua | $H_2S$ | –85,5 | –60,3 | 0,93 | 10,2(–60 $^oC$) |
| Hiđro peoxit | $H_2O_2$ | –0,9 | 151,4 | 2,10 | 93,7 |
| Nước | $H_2O$ | 0,0 | 100,0 | 1,84 | 78,5 |
| Metanol | $CH_3OH$ | –97,9 | 64,7 | 1,70 | 32,6 |
| Etanol | $C_2H_5OH$ | –114,6 | 78,5 | 1,69 | 24,3 |
| Propanol | n-$C_3H_7OH$ | –127 | 97,8 | | 19,7 |
| iso-Propanol | iso- $C_3H_7OH$ | –85,8 | 82,5 | | 18,3 |
| Phenol | $C_6H_5OH$ | 41 | 182 | | 98 (60 $^oC$) |
| Hiđrazin | $N_2H_4$ | 1,5 | 113,5 | ≈1,85 | 51,7 |
| Amoniac | $NH_3$ | –77,7 | –33,38 | 1,48 | 16,9 (–50 $^oC$) |
| iso-Propylamin | iso-$C_3H_7NH_2$ | –101,2 | 34 | | 5,5 (20$^oC$) |
| Anilin | $C_6H_5NH_2$ | –6,2 | 184,4 | 1,53 | 6,89 (20 $^oC$) |

*Dung môi không proton* (aprotic sonvent) là những dung môi không tự ion hoá để tạo ra proton sonvat hoá. Thuộc loại này có : Các dung môi không phân li, không phân cực hoặc phân cực rất yếu như $CCl_4$, $CS_2$ và hiđrocacbon ; Các dung môi không phân li, nhưng phân cực và sonvat mạnh như đimetyl sunfoxit (DMSO), đimetyl focmamit (DMFA), axetonitril ($CH_3CN$), tetrahiđrofuran (THF), sunfu đioxit ($SO_2$); Các dung môi phân cực mạnh, có khả năng tự ion hoá như $BrF_3$, $IF_5$, $Cl_3PO$ ... Các dung môi $BrF_3$, $IF_5$, $Cl_3PO$....đều có khả năng phản ứng cao. Những chuyển hoá hoá học xảy ra trong chúng thường được mô tả bằng thuật ngữ phản ứng axit – bazơ (xem mục 7.11).

Tính chất vật lí của một số dung môi không proton được liệt kê ra ở bảng 6.4.

***Bảng 6.4.* Tính hợp chất vật lí của một số dung môi không proton**

| Tên | Công thức | $t_{nc}$, °C | $t_s$, °C | Mô men lưỡng cực μ(D) | Hằng số điện môi, ε ' |
|---|---|---|---|---|---|
| sunfu đioxit | $SO_2$ | –72,7 | –10,2 | 1,67 | 12,3 (22°C) |
| Đinitơ tetraoxit | $N_2O_4$ | – 11,2 | 21,15 | 0.32 | 2,4 (18 °C) |
| Asen triflorua | $AsF_3$ | –8,5 | 63 | | 5,7 (< – 6°C) |
| Iot pentaflorua | $IF_5$ | 9,6 | 98 | | 36,2 (35 °C) |
| Brom triflorua | $BrF_3$ | 8,8 | 127,6 | 1,19 | ... |
| Photpho triclorua | $PCl_3$ | –91 | 76,0 | 0,78 | 3,43 (25 °C) |
| Đisunfu điclorua | $S_2Cl_2$ | –80 | 135,6 | 1,6 | 4,79 (15 °C) |
| Asen triclorua | $AsCl_3$ | – 18 | 130,2 | | 12,8 (20 °C) |
| Stibi triclorua | $SbCl_3$ | 73 | 233 | 3,93 | 33,0 (75 °C) |
| Thiếc tetraclorua | $SnCl_4$ | –30,2 | 114,1 | 0,00 | 2,87 (20 °C) |
| Iot monoclorua | ICl | 27,2 | 100 | 0,65 | |
| Nitrozo clorua | NOCl | –61,5 | –5,4 | | 19,7 (–10 °C) |
| Cacbonyl clorua | $COCl_2$ | – 104 | 83 | | 4,3 (22 °C) |
| Thionyl clorua | $SOCl_2$ | –104,5 | 79 | | 9.0 (22 °C) |
| Photpho oxiclorua | $POCl_3$ | 1,25 | 105,3 | | 13,9 (22 °C) |
| Selen oxiclorua | $SeOCl_2$ | 10,9 | 176,4 | | 46 (20 °C) |
| Stibi tribromua | $SbBr_3$ | 97 | 280 | | 20,9 (100 °C) |
| Asen tribromua | $SeBr_3$ | 35 | 220 | | 8,8 (35 ° C) |
| Iot monobromua | IBr | 41 | 116 | 1,21 | ... |
| Thuỷ ngân (II) bromua | $HgBr_2$ | 238 | 320 | | 9,8 |

| Tên | Công thức | $t_{nc}$, °C | $t_s$, °C | Mô men lưỡng cực μ(D) | Hằng số điện môi, ε ' |
|---|---|---|---|---|---|
| Thiếc tetraiođua | $SnI_4$ | 143,5 | 340 | 0,00 | |
| Iot | $I_2$ | 113,7 | 184,3 | 0,0 | 11,1 (118 °C) |
| n-Hexan | n-$C_6H_{14}$ | –94,3 | 69,0 | 0,08 | 1,90 |
| iso-Octan | iso-$C_8H_{18}$ | –118,3 | 117,2 | | 1,94 (20 °C) |
| Đođecan | $C_{12}H_{26}$ | | 210 | | 2,0 |
| Benzen | $C_6H_6$ | 5,5 | 80,1 | 0,0 | 2,27 |
| Cacbon tetraclorua | $CCl_4$ | –22,8 | 76,8 | 0,0 | 2,23 |
| Clorofom | $CHCl_3$ | –63,5 | 61,3 | 1,15 | 4,70 |
| Điclometan | $CH_2Cl_2$ | –96,7 | 40,1 | 1,58 | 8,9 |
| Etylen điclorua | $ClCH_2CH_2Cl$ | –35,3 | 83,7 | 1,75 | 10,36 |
| Tetracloetan | $Cl_2CHCHCl_2$ | –43,8 | 146,3 | | |
| Clorobenzen | $C_6H_5Cl$ | –45,2 | 132 | | 5,62 |
| pefloheptan | n-$C_7F_{16}$ | –51 | 82,5 | | |
| Đietyl ete | $(C_2H_5)_2O$ | –116,3 | 34,6 | 1,15 | 4,22 |
| Tetrahiđrofuran (THF) | $OCH_2CH_2CH_2CH_2$ | – 65 | 65,4 | 1,63 | 7,39 |
| 1,2-Đimetoxyetan | $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ | –69 | 85,2 | | 3,5 – 6,8 |
| Điglime | $CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$ | –64 | 162,0 | | ... |
| Đioxan | $OCH_2CH_2OCH_2CH_2$ | 11,7 | 101,5 | 0,45 | 2,21 |
| Etyl axetat | $C_2H_5OCOCH_3$ | – 83,6 | 77,1 | | 6,02 |
| Axeton | $CH_3COCH_3$ | –95,4 | 56,2 | 2,84 | 20,7 |
| Axetonitril | $CH_3CN$ | –45,7 | 81,6 | | 36,2 |
| Piriđin | $C_5H_5N$ | –41,8 | 115,5 | 2,19 | 12,3 |
| Nitrometan | $CH_3NO_2$ | –28,5 | 101,2 | 3,46 | 38,6 (20 °C) |
| Nitrobenzen | $C_6H_5NO_2$ | 5,7 | 210,9 | 4,22 | 34,6 |
| Fomamit | $HCONH_2$ | 2,55 | 193 | | 109,5 |
| N-Metylfomamit | $HCONHCH_3$ | | 111,2 | | 182,4 |
| Đimetylfomamit (DMFA) | $HCON(CH_3)_2$ | – 61 | 153,0 | 3,82 | 36,7 |
| N-Metylaxetamit | $CH_3CON(CH_3)_2$ | 29,8 | 206 | | 178,9 (30 °C) |
| Đimetylaxetamit | $CH_3CON(CH_3)_2$ | 20 | 166,1 | 3,79 | 37,8 |

| Tên | Công thức | $t_{nc}$, °C | $t_s$, °C | Mô men lưỡng cực μ(D) | Hằng số điện môi, ε ' |
|---|---|---|---|---|---|
| Cacbon đisunfua | $CS_2$ | −111,6 | 46,3 | | 2,64 |
| Đimetyl sunfoxit (DMSO) | $(CH_3)_2SO$ | 18,55 | 189,0 | 3,96 | 47,6 (23 °C) |
| Sunfolan | $(CH_2)_4SO_2$ | 28,37 | 283 | | ... |
| Đimetyl cacbonat | $CH_3OCOOCH_3$ | 5,0 | 90,4 | | |
| Etylen cacbonat | $OCH_2CH_2OCO$ | | | | |
| Propylen cacbonat | $OCH_2CH_2CH_2OCO$ | ... | 244 | | ... |
| Tri-n-butyl photphat | $(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$ | <−80 | 289d | | ... |

## 6.2.3. MOMEN LƯỠNG CỰC VÀ HẰNG SỐ ĐIỆN MÔI

Những dung môi thông dụng thường là những dung môi phân tử, tức là chúng tồn tại chủ yếu ở dạng phân tử. *Momen lưỡng cực* và *hằng số điện môi* là hai đại lượng quan trọng đối với các dung môi phân tử, đặc biệt là đối với dung môi phân cực.

Momen lưỡng cực (μ) đặc trưng cho sự phân cực của phân tử dung môi, còn hằng số điện môi (ε) thì đặc trưng cho khả năng của dung môi làm giảm lực hút giữa các điện tích trái dấu như giữa các ion âm và dương chẳng hạn.

Ở biểu thức của định luật culông, hằng số điện môi nằm ở mẫu số, vì vậy khi hằng số điện môi tăng thì lực tương tác giữa các ion giảm :

$$F = \frac{Z_1 Z_2}{4\pi\varepsilon r^2}$$

$Z_1, Z_2$ : điện tích của các ion

ε : hằng số điện môi

r : khoảng cách giữa các ion

Hằng số điện môi và momen lưỡng cực của dung môi liên quan mật thiết với nhau. Từ bảng 6.3 và 6.4 ta thấy, nói chung, các dung môi không phân cực hoặc phân cực ít (momen lưỡng cực bằng không hoặc rất nhỏ), thí dụ như benzen, tetraclorua cacbon, đinitơ tetraoxit ... thường có hằng số điện môi thấp (ε <5). Các dung môi có momen lưỡng cực lớn thường có hằng số điện môi cao (ε > 40) như axit xianhiđric, hiđro florua, nước ... Các dung môi phân cực trung bình, thường có hằng số điện môi trung bình (ε = 12 − 40), chẳng hạn : amoniac, sunfu đioxit, etanol ...

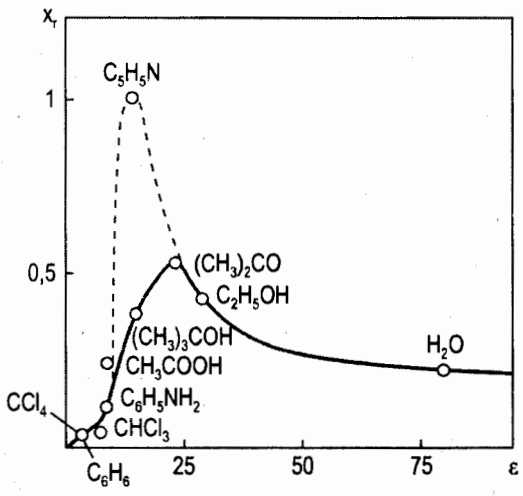
Khả năng hoà tan các chất của các dung môi lỏng phụ thuộc mạnh vào độ phân cực và hằng số điện môi của chúng. Các dung môi lỏng không phân li, không phân cực hoặc phân cực ít, độ thẩm điện môi nhỏ như $CCl_4$, hiđrocacbon ... thường chỉ hoà tan các chất không phân cực như iot, clo và brom. Những dung môi lỏng phân cực mạnh và có hằng số điện môi lớn thường gây ra hiệu ứng ion hoá và hiệu ứng phân li lớn, nên hoà tan mạnh các hợp chất phân tử phân cực và các hợp chất ion.

Khả năng điện li của các chất điện li trong các dung môi lỏng phụ thuộc mạnh vào hằng số điện môi của dung môi. Thí dụ như khi thay nước có hằng số điện môi cao (ε = 80) bằng etanol (ε = 25) làm giảm sự điện li của các muối, làm cho muối trở thành chất điện li trung bình. Các chất điện li yếu, thí dụ, các axit yếu, ở trong dung môi có giá trị ε nhỏ, có thể không điện li.

Nếu như trong nước, ngay cả ở nồng độ đậm đặc của chất điện li, sự tạo thành cặp ion có xác suất nhỏ (vì giá trị $\varepsilon_{H_2O}$ cao), thì trong các dung môi không phải nước sự tạo thành cặp ion lại xảy ra không có ngoại lệ. Khi nồng độ của chất điện li trong dung môi không phải nước tăng thì khả năng sinh ra trong dung môi đó các tiểu phân liên hợp 3 hoặc 4 ion cũng tăng lên.

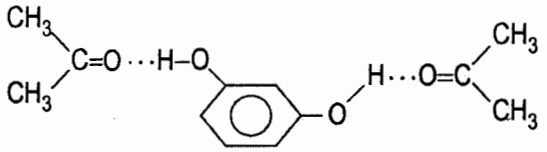
Từ bảng 6.3 và 6.4 ta thấy, khoảng biến đổi giá trị hằng số điện môi của các dung môi lỏng khác nhau là rất lớn : từ 179 ở N-metylaxetamit, 100 đối với $H_2SO_4$, 78 đối với $H_2O$, đến 2,3 ở benzen. Trong dung dịch etanol ($\varepsilon_{C_2H_5OH} = 24,3$), các chất điện li mạnh điện li ở mức độ rõ rệt. Nhưng trong benzen và ete ($\varepsilon_{(C_2H_5)_2O} = 4,22$) chất điện li mạnh không bị phân li và hầu như không bị hoà tan.

Độ tan của một chất đã cho trong các dung môi khác nhau không tăng dần theo trật tự tăng dần độ phân cực hay hằng số điện môi của dung môi mà thường đi qua một cực đại. Cực đại của độ tan đạt được đối với dung môi nào mà lực tương tác giữa các phân tử của chúng gần với lực tương tác giữa các phân tử của chất tan (quy luật Xemenchenko). Quy luật đó được minh hoạ bởi thí dụ ở hình 6.4.

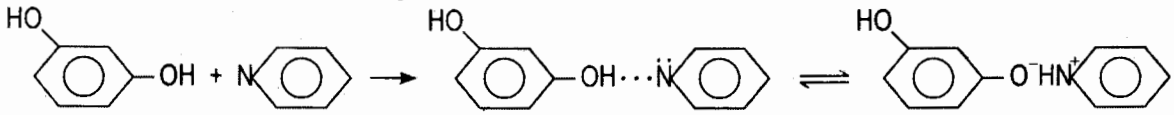



**Hình 6.4.** Sự phụ thuộc độ tan của rezoxinol m-$(HO)_2C_6H_4$ vào hằng số điện môi của các dung môi ở 30 °C. $X_r$ là nồng độ phần mol của rezoxinol trên đường cong, ở mỗi một điểm thực nghiệm chỉ ra công thức hoá học của dung môi.

Trên hình 6.4 biểu diễn sự biến thiên độ tan (tính ra phần mol) của rezoxinol (m-$(HO)_2C_6H_4$) trong các dung môi có hằng số điện môi tăng dần. Đường nét liền cho thấy độ tan đạt cực đại ở axeton, một dung môi có ε trung bình và có khả năng tạo liên kết hiđro bền với rezoxinol :



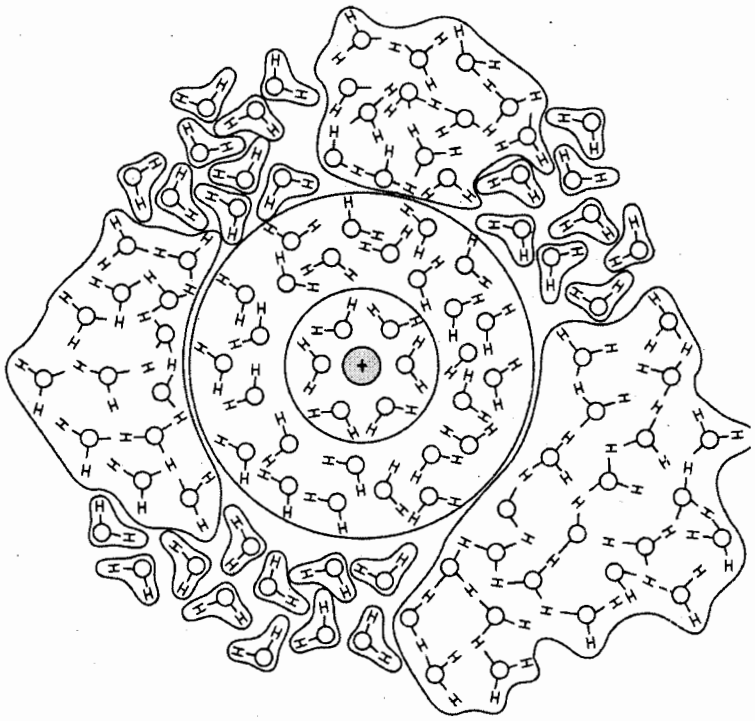
Hằng số điện môi của ancol terbutylic, $(CH_3)_3COH$ ($\varepsilon$ = 12,5) hầu như bằng hằng số điện môi của piriđin ($\varepsilon$ =12,3). Nhưng độ tan của rezoxinol trong piriđin lại tăng lên đột ngột (piriđin : đường nét đứt ở hình 6.4). Điều đó được giải thích là do giữa chất tan và dung môi đã xảy ra tương tác axit – bazơ mạnh hơn nhiều so với liên kết hiđro :



## 6.3.* SỰ SONVAT HOÁ

### 6.3.1. KHÁI NIỆM SONVAT HOÁ

Ở các phần trên chúng ta đã thấy tương tác của các phân tử dung môi với các tiểu phân của chất tan (ion hoặc phân tử) đóng vai trò quan trọng trong sự hoà tan. Cũng chính tương tác này đã giữ cho dung dịch được bền vững, tức là giữ được các tiểu phân chất tan tồn tại trong dung dịch mà không kết hợp trở lại với nhau. Tương tác đó chính là sự hút tương hỗ giữa tiểu phân chất tan với các phân tử dung môi bao quanh nó. Sự tập hợp các phân tử dung môi xung quanh mỗi tiểu phân của chất tan chính là sự sonvat hoá. Trong trường hợp dung môi là nước, người ta gọi là sự hiđrat hoá. Hiện tại những hiểu biết chính xác và chi tiết về số lượng và sự phân bố không gian của các phân tử dung môi trong mỗi trường hợp sonvat hoá là chưa thật đầy đủ. Ta có thể hình dung sự sonvat hoá một cation được trình bày ở hình 6.5.



**Hình 6.5.** Sự tập hợp các phân tử nước xung quanh một cation

Lớp vỏ hiđrat trong cùng, giả sử gồm 6 phân tử nước thường phân bố ở 6 đỉnh của một bát diện mà tâm là cation (Để đơn giản hoá trong sơ đồ ở hình 6.5 không vẽ cấu trúc lập thể). Ở lớp trong cùng có sự định hướng rõ ràng của một số lượng nhất định phân tử dung môi (thay đổi tuỳ từng trường hợp).

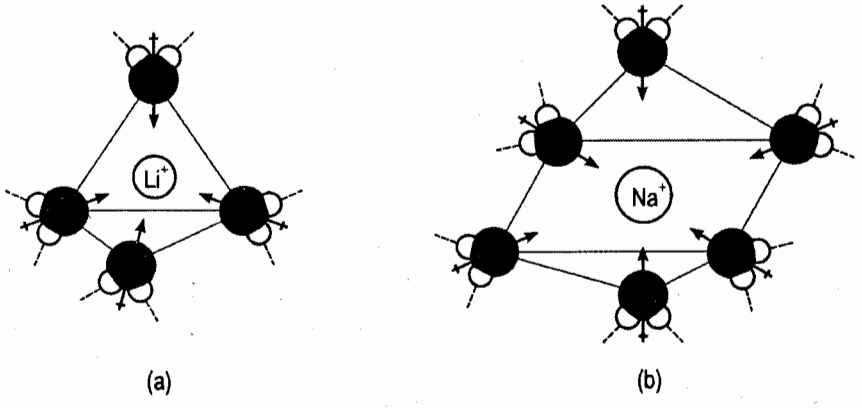
Lớp vỏ tiếp theo gọi là vùng định hướng chuyển tiếp. Ở lớp này các lưỡng cực chỉ chịu ảnh hưởng yếu của điện tích dương của cation nên sự định hướng không hoàn toàn rõ ràng như ở lớp bên trong và chuyển động nhiệt có thể cho phép các phân tử dung môi quay tự do ít nhiều. Ngoài hai lớp trên ra là những vùng trật tự và những vùng hỗn độn cùng với các phân tử tự do của dung môi (xem mục 6.2.1). Khi hằng số điện môi giảm thì kích thước vùng định hướng chuyển tiếp tăng. Hệ quả của sự sonvat hoá là mật độ ở vùng định hướng chuyển tiếp cao hơn so với mật độ ban đầu của dung môi tức là sự sonvat hoá làm giảm thể tích. Tổng hợp các loại lực hút giữa các phân tử làm phát sinh một "áp suất nội" tác dụng lên mọi phân tử trong dung môi tới hàng ngàn atm.

## 6.3.2. LỰC GIỮA CÁC PHÂN TỬ TRONG DUNG DỊCH VÀ SỰ SONVAT HOÁ

Nguyên nhân gây ra sự sonvat hoá không có gì khác là do lực hút giữa ion với phân tử và giữa phân tử với phân tử. Đó chính là *lực giữa các phân tử* còn gọi là *lực liên phân tử.* Trong sự sonvat hoá, nổi bật có các lực sau đây :

*a) Lực ion – lưỡng cực*

Lực ion – lưỡng cực là yếu tố cơ bản xác định tính tan của các hợp chất ion trong nước. Khi hoà tan muối, mỗi ion trên bề mặt tinh thể bị hút bởi đầu trái dấu của lưỡng cực nước. Lực hút này thắng lực giữa các ion trong tinh thể và bứt được các ion khỏi tinh thể. Khi đó các ion bị bao bọc bởi nhiều phân tử nước và tức là bị sonvat hoá. Số lượng phân tử nước bao quanh ion ở lớp trong cùng phụ thuộc vào kích thước của ion. Chẳng hạn, các ion nhỏ như $Li^+$ được bao bọc tứ diện bởi 4 phân tử nước, còn ion $Na^+$ thì được bao bọc lục diện bởi 6 phân tử nước. Các phân tử nước này lại liên kết hiđro với các phân tử nước tiếp theo ở vùng định hướng chuyển tiếp (hình 6.6).




(a) (b)

**Hình 6.6.** Lớp hiđrat hoá trong cùng :

a) của $Li^+$;

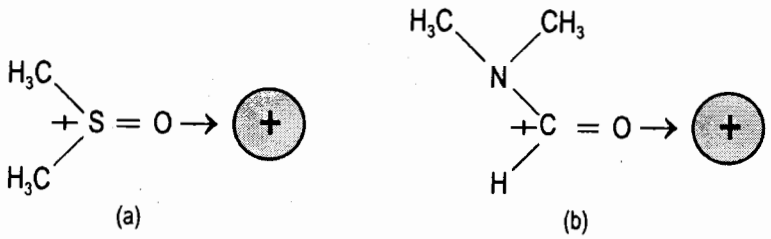
b) của $Na^+$.

⟷ chỉ sự định hướng của lưỡng cực nước,

dấu – – – biểu diễn liên kết hiđro với các phân tử nước ở vùng định hướng chuyển tiếp.

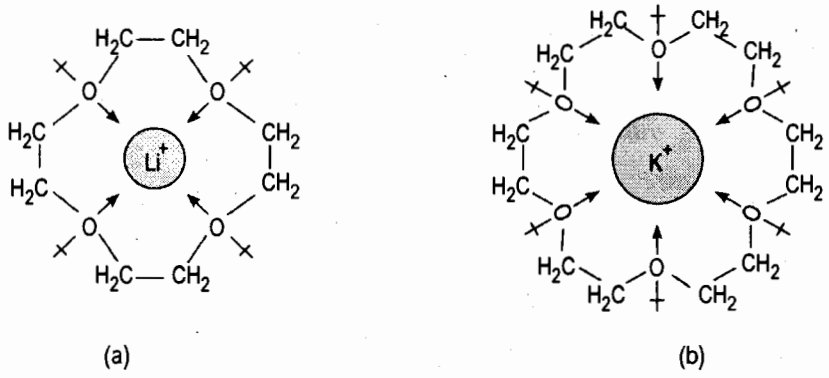
Các phân tử ancol nhỏ như metanol, etanol có momen lưỡng cực nhỏ hơn so với nước không nhiều nên cũng sonvat hoá cation nhờ lực ion – lưỡng cực. Nhưng do chúng có hằng số điện môi thua kém hẳn nước (bảng 6.4) nên làm giảm không nhiều lực tương tác giữa các ion, do đó chỉ hoà tan rất kém các muối vô cơ. Trong khi đó, những dung môi hữu cơ không proton như DMSO, DMFA

lại hoà tan được khá nhiều muối vô cơ. Đó là do một mặt chúng là những lưỡng cực mạnh, mặt khác chúng cũng có hằng số điện môi khá lớn (bảng 6.4). Chính vì thế chúng là dung môi lí tưởng khi cần thực hiện phản ứng giữa chất hữu cơ không tan trong nước với một muối vô cơ. Khác với nước và ancol, sự sonvat hoá của dung môi này hoàn toàn chỉ do lực ion – lưỡng cực mà không có sự tham dự của liên kết hiđro (hình 6.7).



**Hình 6.7.** Sự sonvat hoá bởi DMSO (a) và DMFA (b)

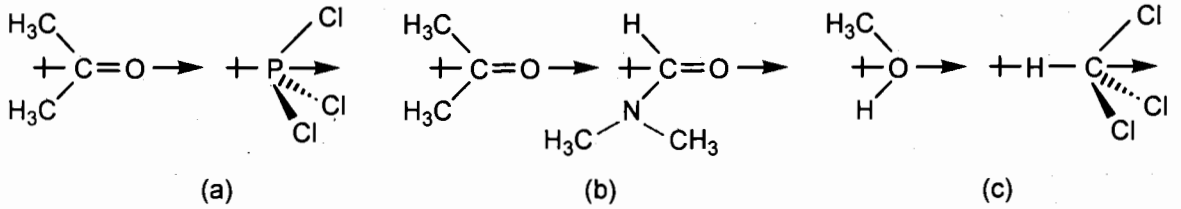
Sự sonvat hoá bởi các lưỡng cực của các nhóm C–O–C trong crao đã dẫn tới sự tạo phức của các ion kim loại với ete crao. Ở các phức chất này, cation kim loại bị giữ chặt trong "lồng" nên anion được tự do và trở nên hoạt động mạnh hơn (hình 6.8).



**Hình 6.8.**
a) Phức chất của [12] – crao – 4 với $Li^+$
b) Phức chất của [18] – crao –6 với $K^+$

*b) Lực lưỡng cực – lưỡng cực và liên kết hiđro*

Những phân tử phân cực không tạo liên kết hiđro tương tác với nhau trước hết bởi lực lưỡng cực – lưỡng cực. Khi đó, các đầu trái dấu của lưỡng cực của phân tử dung môi và chất tan hút lẫn nhau chẳng hạn như ở hình 6.9.

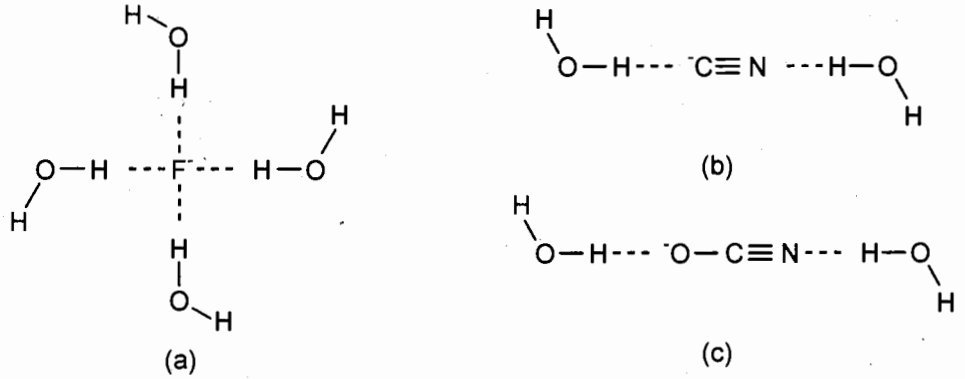


**Hình 6.9.** Tương tác lưỡng cực giữa axeton với triclophotpho (a) ; axeton với DMFA (b) ; metanol với clorofom (c).

Sự tạo thành liên kết hiđro chính là một dạng đặc biệt của các lưỡng cực : nguyên tử H mang điện tích dương $\delta^+$ tương tác với các nguyên tử F, O, N mang $\delta^-$ và có sự tham gia của cặp electron chưa tham gia phản ứng của chúng.

Liên kết hiđro đóng vai trò cực kì quan trọng trong việc sonvat hoá các anion và các phân tử hữu cơ chứa C, N.

Các anion đơn nguyên tử có kích thước lớn hơn các cation, vì vậy tương tác ion – lưỡng cực của chúng không mạnh. Trái lại, chúng dễ dàng tạo liên kết hiđro với dung môi proton. Chẳng hạn, các ion halogenua, xianua, và xianat bị sonvat hoá bởi các phân tử nước như ở hình 6.10.

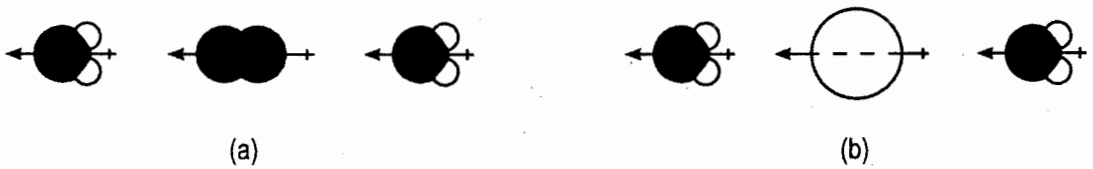



**Hình 6.10.** Sự sonvat hoá anion florua (a) ; xianua (b) ; xianat (c).

Các phân tử hữu cơ có kích thước và khối lượng phân tử lớn như saccarozơ $C_{12}H_{22}O_{11}$, oligosaccarit đều tan tốt trong nước và ngay cả amylozơ $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n = 400 -1000) cũng tan được một phần trong nước 70 °C. Nguyên nhân chủ yếu là do mỗi mắt xích trong phân tử của chúng có 3 nhóm OH và hai nguyên tử O của ete đều có khả năng tạo liên kết hiđro với nước. Các phân tử protein là những đại phân tử, vậy mà nhờ có liên kết hiđro và những ion lưỡng cực có mặt ở phân tử nên chúng cũng tạo được dung dịch keo khi hoà tan vào nước.

*c) Lực lưỡng cực cảm ứng*

Khi một ion hoặc một lưỡng cực ở gần một tiểu phân không phân cực, nó làm biến dạng lớp vỏ electron của tiểu phân này làm cho tiểu phân không phân cực trở thành một lưỡng cực cảm ứng. Khi đó, xuất hiện lực ion – lưỡng cực cảm ứng hoặc lưỡng cực – lưỡng cực cảm ứng. Thí dụ, các phân tử không phân cực như $O_2$, $N_2$ tan được rất ít trong nước (bảng 6.5) là nhờ lưỡng cực – lưỡng cực cảm ứng (hình 6.11).




**Hình 6.11.** Phân tử nước gây ra lưỡng cực cảm ứng ở oxi (a) và ở agon (b)

*d) Lực khuếch tán*

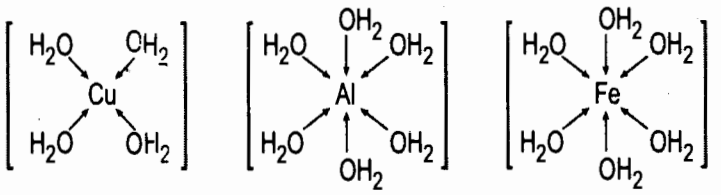
Ở các phân tử như $H_2$, $O_2$, $N_2$, $CCl_4$, $CS_2$ trọng tâm điện tích âm của các electron và trọng tâm điện tích dương của các hạt nhân trùng nhau. Vì vậy, chúng là các phân tử không phân cực. Ở nguyên tử khí hiếm, trọng tâm điện tích electron trùng với hạt nhân. Đó là phân tử hoàn toàn không phân cực. Tuy nhiên, vì electron luôn luôn chuyển động, do đó luôn luôn có những thời điểm mà trọng tâm điện tích electron không trùng với trọng tâm điện tích hạt nhân. Từng thời điểm đó phân tử không phân cực về tổng thể lại có momen lưỡng cực tức thời.

Lực khuếch tán là lực tương tác giữa các momen lưỡng cực tức thời xuất hiện do sự không trùng tức thời trọng tâm điện tích electron với điện tích dương của hạt nhân.

Chúng ta cần nhớ rằng, lực khuếch tán tuy là yếu hơn so với các lực kể trên nhưng nó luôn đóng góp vào sự hoà tan, sự sonvat hoá của mọi chất trong mọi dung môi ở các mức độ khác nhau. Trong trường hợp chất tan và dung môi đều không phân cực thì đó là lực chính yếu trong dung dịch. Chẳng hạn, dầu mỏ gồm hàng trăm hiđrocacbon, trong đó hiđrocacbon ở thể lỏng hoà tan hiđrocacbon ở thể rắn và cả ở thể khí nữa. Sự son vat hoá trong trường hợp này chủ yếu là do lực khuếch tán.

*e) Tương tác cho – nhận*

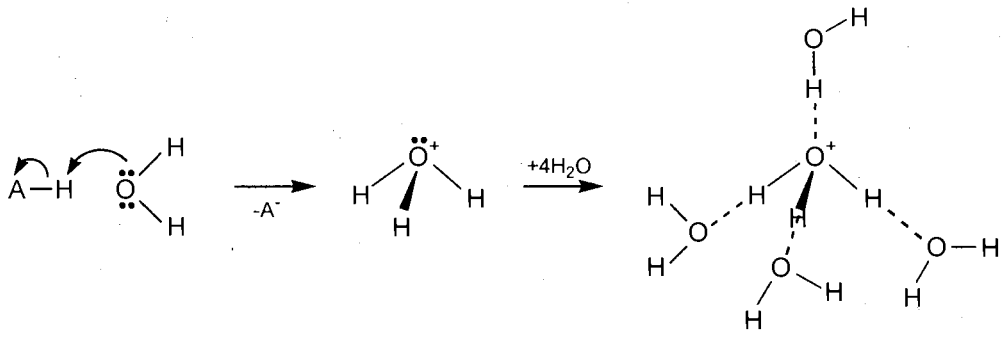
Những phân tử dung môi có chứa các cặp electron chưa tham gia liên kết (cặp electron tự do) khi ở lớp sonvat hoá trong cùng thường tạo thành với ion kim loại liên kết cho – nhận ở các mức độ bền vững khác nhau. Tương tác cho – nhận thường gặp trong sự sonvat hoá các ion kim loại có điện tích dương lớn. Chẳng hạn $Cu^{2+}$, $Al^{3+}$ và $Fe^{3+}$ trong dung dịch nước tồn tại dưới dạng các hiđrat sau :




Khả năng sonvat hoá theo kiểu phối trí với các cation điển hình của một số dung môi thông thường giảm theo trật tự sau :

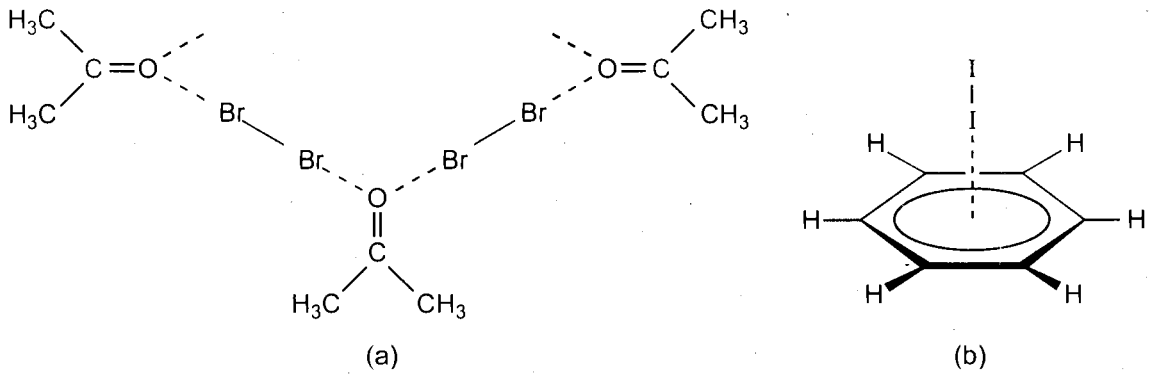
$$DMSO > DMFA \approx H_2O > (CH_3)_2CO \approx CH_3CN > CH_3NO_2$$

Sự sonvat hoá proton được khởi đầu chính bởi tương tác cho – nhận, trong đó nguyên tử O của $H_2O$ đã đưa cặp electron tự do để hình thành liên kết O – H thứ ba của nó. Tiếp theo đó $H_3O^+$ lại tạo liên kết hiđro với các phân tử nước khác (hình 6.12).




**Hình 6.12.** Sự sonvat hoá proton

Nói một cách tổng quát, tương tác cho - nhận có thể xảy ra giữa tiểu phân của chất tan (ion hoặc phân tử) và phân tử dung môi khi một bên có obitan phân tử đã điền electron ở mức cao (HOMO) và một bên có obitan phân tử còn trống ở mức thấp (LUMO). Khi chúng được định hướng đúng thì tương tác cho - nhận xảy ra làm ổn định hệ. Những phức chất phân tử được tạo thành trong dung dịch thường là do tương tác cho - nhận như thế. Thí dụ : Brom khi hoà tan trong axeton đã tạo thành phức $(CH_3)_2C.OBr_2$, trong đó $Br_2$ đóng vai trò cầu nối giữa hai phân tử axeton và liên kết cho - nhận được hình thành là do tương tác của cặp electron tự do ở cacbonyl với obitan trống $\sigma^*$ của brom (hình 6.13 a). Iot khi hoà tan trong benzen tạo dung dịch màu khác với khi hoà tan trong xiclohexan là do đã hình thành phức $C_6H_6.I_2$, trong đó iot nhận một phần electron $\pi$ từ nhân thơm, phân tử $I_2$ nằm dọc theo trục đối xứng bậc 6 của benzen (hình 6.13 b)




**Hình 6.13.** a) Phức chất $(CH_3)_2CO.Br_2$ b) Phức chất $C_6H_6.I_2$

*h) Electron sonvat hoá*

Electron là tiểu phân nhỏ nhất và cơ bản nhất của hoá học. Hiện nay, người ta biết rằng nó có thể tồn tại trong dung dịch và tham gia vào các phản ứng như bất kì một anion nào khác. Để tìm hiểu vấn đề này, chúng ta hãy bắt đầu từ dung dịch kim loại kiềm trong $NH_3$ lỏng.

Người ta nhận thấy dung dịch loãng của các kim loại kiềm trong $NH_3$ lỏng đều có màu xanh sáng như nhau, còn các dung dịch với nồng độ lớn hơn 3M thì lại có màu đồng và ánh kim. Chúng ta đều biết rằng các ion kim loại kiềm đều không màu. Việc nghiên cứu các

dung dịch kim loại kiềm trong $NH_3$ lỏng đã cho thấy có sự tồn tại các electron độc thân được sonvat hoá bởi các phân tử amoniac (kí hiệu là am) và các cation sonvat hoá, thí dụ đối với Na :

$$Na_{(r,\ phân\ tán)} \rightleftharpoons Na_{(trong\ dung\ môi\ NH_3\ lỏng)} \rightleftharpoons Na^+_{(am)} + e^-_{(am)}$$

Tính thuận từ của dung dịch giảm khi nồng độ dung dịch tăng là do các electron son vat hoá đã ghép đôi thành các cặp nghịch từ :

$$2e^-_{(am)} \rightleftharpoons (e^-_{(am)})_2$$

Ete crao và criptan do vậy bọc chặt được cation nên tạo ra được các electron sonvat hoá tương đối bền không chỉ trong dung dịch mà cả ở dạng tinh thể chẳng hạn $[Cs\ (18\text{-}Crao\text{-}6)_2]e^-$.

Khi chiếu tia X hoặc tia γ vào dung dịch nước, phân tử nước bị ion hoá như sau : một electron thuộc cặp electron tự do của O bị "bật" ra, phân tử nước trở thành cation mang một electron độc thân (cation gốc) :

$$H_2O \xrightarrow[\text{năng lượng cao}]{\text{chiếu xạ}} H_2O^{+\bullet} + e^-$$

Electron bị bật ra có năng lượng cao có thể va đập vào các phân tử nước khác. Trong khoảng $10^{-11}$ giây, electron đạt được cân bằng nhiệt và bị hiđrat hoá, ta kí hiệu tiểu phân hiđrat hoá đó là $e^-_{(aq)}$. Cũng trong thời gian đó cation gốc $H_2O^{+\bullet}$ phản ứng với phân tử nước khác tạo ra $H_3O^+$ và gốc $OH^\bullet$ :

$$H_2O^{+\bullet} + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^\bullet$$

Như vậy phản ứng tổng cộng của sự ion hoá nêu trên là :

$$2H_2O \xrightarrow{\text{chiếu xạ mạnh}} H_3O^+ + HO^\bullet + e^-_{(aq)}$$

Tất nhiên, khi bị chiếu xạ, còn xảy ra các phản ứng khác nữa, chẳng hạn :

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O^* \longrightarrow H^\bullet + HO^\bullet$$

Mặc dù electron hiđrat hoá bị phân rã rất nhanh, người ta cũng đã ghi được phổ hấp thụ của nó nhờ máy phổ chụp cực nhanh. Electron hiđrat hóa hấp thụ cực đại ở 715 nm phù hợp với màu xanh của dung dịch. Giá trị $\varepsilon_{max}$ của vân hấp thụ 715 nm này khá lớn, $\approx 1{,}8.10^4$ ($mol^{-1}.cm^{-1}$) nên rất thuận lợi cho việc nghiên cứu định lượng. Bằng cách theo dõi sự biến đổi cường độ vân hấp thụ 715 nm theo thời gian (trong khoảng 1/1000 giây) người ta đã nghiên cứu trực tiếp động học phản ứng của $e^-_{(aq)}$ với một số tiểu phân trong dung dịch và đã xác định được hằng số tốc độ của một số phản ứng bậc hai như sau :

| Phản ứng | | | | k, $mol^{-1}s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $e^-_{(aq)}$ | + $H_2O$ | ⟶ | $H^\bullet + HO^-$ | 16 |
| $e^-_{(aq)}$ | + $e^-_{(aq)}$ | $\xrightarrow{2H_2O}$ | $H_2 + 2HO^-$ | $6{,}0.10^9$ |
| $e^-_{(aq)}$ | + $H^\bullet$ | $\xrightarrow{H_2O}$ | $H_2 + HO^-$ | $2{,}5.10^{10}$ |
| $e^-_{(aq)}$ | + $HO^\bullet$ | ⟶ | $HO^-$ | $3{,}0.\ 10^{10}$ |
| $e^-_{(aq)}$ | + $H^+$ | ⟶ | $H^\bullet$ | $2{,}1.\ 10^{10}$ |
| $e^-_{(aq)}$ | + $H_2O_2$ | ⟶ | $HO^\bullet + HO^-$ | $1{,}2.\ 10^{10}$ |

Electron hiđrat hoá kém bền, có thời gian sống rất ngắn nên khó nghiên cứu. Tuy nhiên, việc nghiên cứu electron hiđrat hoá là rất có ý nghĩa bởi vì nó giúp ta hiểu được sâu sắc và đúng đắn nhiều phản ứng oxi hoá - khử xảy ra trong dung dịch nước.

## 6.4. DUNG DỊCH LỎNG

### 6.4.1. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ ENTANPI VÀ ENTROPI ĐẾN QUÁ TRÌNH HOÀ TAN

Theo nhiệt động học, ở nhiệt độ và áp suất nhất định quá trình hoà tan sẽ tự diễn biến khi điều kiện sau được bảo đảm :

$$\Delta G_{ht} = \Delta H_{ht} - T\Delta S_{ht} < 0 \qquad (6.6)$$

Ở đây $\Delta G_{ht}$, là biến thiên năng lượng Gip của quá trình hoà tan, $\Delta H_{ht}$ là biến thiên entanpi của quá trình hoà tan (còn gọi là nhiệt hoà tan), $\Delta S_{ht}$ là biến thiên entropi của quá trình hoà tan. Như vậy, cả 3 yếu tố entanpi, entropi và nhiệt độ đều ảnh hưởng đến khả năng hòa tan của một chất trong một dung môi nhất định.

Quá trình hoà tan một chất (khí, lỏng, rắn) vào một dung môi lỏng là một quá trình phức tạp. Nó gồm cả quá trình lí học và quá trình hóa học.

Quá trình lí học là quá trình tương tác giữa các phân tử dung môi với các tiểu phân của chất tan làm cho các tiểu phân chất tan tách rời khỏi nhau để đi vào dung môi. Quá trình này được coi như quá trình chuyển pha bởi vì nó đã chuyển chất tan từ một trạng thái tập hợp nào đó (khí, lỏng hoặc rắn) sang trạng thái tan. Hiệu ứng nhiệt kèm theo quá trình này được gọi là nhiệt chuyển pha ($\Delta H_{cp}$).

Quá trình hóa học là quá trình tương tác của các tiểu phân chất tan với các phân tử dung môi tạo ra những "tập hợp các tiểu phân" mà tiểu phân chất tan là trung tâm. Sự tương

tác đó chính là *sự sonvat hóa* (xem mục 6.3). Hiệu ứng nhiệt kèm theo quá trình này được gọi là nhiệt sonvat hóa ($\Delta H_s$) hoặc nhiệt hiđrat hóa ($\Delta H_h$, nếu dung môi là nước). Chính nhờ có quá trình sonvat hoá đó mà trong dung dịch tạo ra những *hợp chất sonvat* hoặc *hợp chất hiđrat* có thành phần thay đổi. Thí dụ $H_2SO_4$, $CrCl_3$, $C_{12}H_{22}O_{11}$ trong dung dịch nước đã tạo ra các hiđrat như $H_2SO_4.H_2O$, $H_2SO_4.2H_2O$, $H_2SO_4.4\ H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$, $C_{12}H_{22}O_{11}.6H_2O$. Các phân tử nước trong hiđrat đôi khi liên kết rất bền với chất tan. Khi tách ra khỏi dung dịch, các hiđrat vẫn giữ nguyên thành phần của nó và có màu đặc trưng giống như màu của dung dịch. Thí dụ : $CrCl_3.6H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$. Những tinh thể trong thành phần có nước được gọi là hiđrat tinh thể và nước ở đó được gọi là nước kết tinh.

Hiện nay, người ta xác định được rằng trong sự hình thành các sonvat (hoặc các hiđrat) ngoài tương tác tĩnh điện còn có thể có liên kết cho – nhận, liên kết hiđro giữa các ion hoặc phân tử chất tan với các phân tử dung môi. Do trong quá trình sonvat hoá (hay hiđrat hoá nói riêng) có tạo thành các liên kết như trên, nên quá trình sonvat hóa (hoặc hiđrat hóa) phát nhiệt. Như vậy, nhiệt hòa tan của một chất trong dung môi lỏng bằng tổng nhiệt chuyển pha và nhiệt sonvat hóa :

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cp} + \Delta H_s.$$

Quá trình hòa tan có thể là thu nhiệt ($\Delta H_{ht} > 0$) hoặc phát nhiệt ($\Delta H_{ht} < 0$) là phụ thuộc vào giá trị của $\Delta H_{cp}$ và $\Delta H_s$. Nhiệt hòa tan được ghi cho một mol chất tan trong một lượng dung môi rất lớn (dung dịch rất loãng) hoặc ghi cho 1 mol chất tan trong một lượng dung môi xác định. Thí dụ :

*Hòa tan thu nhiệt* :

Chất tan + dung môi + nhiệt $\longrightarrow$ dung dịch

$$AgNO_{3\ (r)} \xrightarrow{50ml\,H_2O} Ag^+_{(aq)} + NO^-_{3\ (aq)} \qquad \Delta H_{ht} = 20{,}17\ kJ/mol$$

*Hoà tan phát nhiệt* :

Chất tan + dung môi $\longrightarrow$ dung dịch + nhiệt.

$$Ca(NO_3)_{2\ (r)} \xrightarrow{10ml\,H_2O} Ca^{2+}_{(aq)} + 2NO^-_{3\ (aq)} \qquad \Delta H_{ht} = -22{,}93\ kJ/mol$$

Biến thiên entropi của quá trình hòa tan cũng gồm hai hợp phần. Nó bằng tổng biến thiên entropi của quá trình chuyển pha và quá trình sonvat hóa : $\Delta S_{ht} = \Delta S_{cp} + \Delta S_s$.

Biến thiên entropi của quá trình chuyển pha có thể có giá trị dương hay âm là tùy thuộc chất tan ở trạng thái rắn, lỏng hay khí. Còn $\Delta S_s$ luôn có giá trị âm ($\Delta S_s < 0$) vì quá trình sonvat hóa các tiểu phân của chất tan làm cho tính trật tự của dung dịch tăng lên. Nhưng nói chung giá trị tuyệt đối của nó thường nhỏ.

Như vậy có thể viết phương trình (6.6) thành :

$$\Delta G_{ht} = (\Delta H_{cp} + \Delta H_s) - T\,(\Delta S_{cp} + \Delta S_s) \qquad (6.7)$$

Sau đây chúng ta xét sự hòa tan của chất khí, lỏng hoặc rắn vào dung môi lỏng. (Sự hình thành dung dịch lỏng từ các chất ở các trạng thái khác nhau).

## 6.4.2. DUNG DỊCH KHÍ - LỎNG

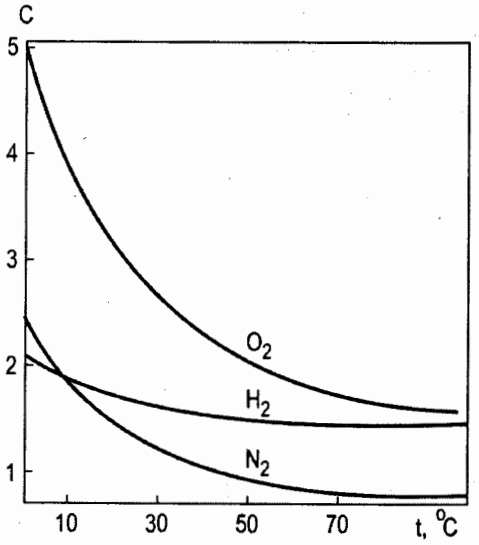
Khi hòa tan chất khí vào chất lỏng vì không cần tiêu tốn năng lượng để phân tách các phân tử khí ra khỏi nhau nên nhiệt hoà tan coi như bằng nhiệt sonvat hóa nghĩa là $\Delta H_{ht} < 0$. Đồng thời, sự hòa tan chất khí vào chất lỏng được xem như là sự hóa lỏng khí nên tính trật tự của hệ tăng lên, do đó entropi của quá trình chuyển pha giảm đi ($\Delta S_{cp} < 0$). Như vậy, quá trình hòa tan một chất khí vào một chất lỏng luôn phát nhiệt ($\Delta H_{ht} < 0$) và làm giảm entropi của hệ ($(\Delta S_{ht} < 0)$.

Dựa vào phương trình (6.7) ta thấy ở một nhiệt độ nhất định, chất khí sẽ tan tốt khi quá trình hòa tan phát nhiệt mạnh. Khi chất khí tan trong nước mà các phân tử khí bị ion hóa và phân li mạnh thành các ion, nếu quá trình hiđrat hóa các ion phát nhiệt mạnh thì khí sẽ tan rất tốt. Do nguyên nhân này mà các khí HCl, HBr, HI tan rất tốt trong nước (1 thể tích nước ở 20 °C có thể hòa tan 450 thể tích HCl).

$\Delta H_{ht}$ và $\Delta S_{ht}$ của quá trình hòa tan chất khí vào chất lỏng luôn có giá trị âm. Vì vậy, muốn cho quá trình hòa tan xảy ra được ($\Delta G_{ht} < 0$) thường phải duy trì ở nhiệt độ thấp. Đồng thời độ tan của chất khí trong chất lỏng sẽ giảm khi nhiệt độ tăng (Hình 6.14, bảng 6.5). Điều này hoàn toàn phù hợp với nguyên lí Lơ Sa-tơ-liê.

***Bảng 6.5.* Độ tan của một số chất khí trong nước ở các nhiệt độ khác nhau**

| | **Độ tan ở 0 °C (g/100 g $H_2O$)** | **Độ tan ở nhiệt độ cao (°C) (g/100 g $H_2O$)** |
|---|---|---|
| Amoniac, $NH_3$ ($NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$) | 89,5 | 7,4 (100 °C) |
| Agon, Ar | $1{,}01.10^{-2}$ | $3{,}96.10^{-3}$ (80 °C) |
| Cacbondioxit, $CO_2$ ($CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$) | 0,3346 | $5{,}76.10^{-2}$ (60 °C) |
| Clo, $Cl_2$ ($Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HOCl$) | 1,46 | 0,219 (80 °C) |
| Hiđro, $H_2$ | $1{,}922.10^{-4}$ | $7{,}9.10^{-5}$ (80 °C) |
| Hiđro clorua, HCl ($HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$) | 82,3 | 56,1 (60 °C) |
| Hiđro sunfua, $H_2S$ ($H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$) | 0,7066 | $7{,}65.10^{-2}$ (80 °C) |
| Nitơ, $N_2$ | $2{,}492.10^{-3}$ | $6{,}60.10^{-4}$ (80 °C) |
| Oxi, $O_2$ | $6{,}945.10^{-3}$ | $1{,}381.10^{-3}$ (80 °C) |
| Ozon, $O_3$ | $3{,}9.10^{-3}$ | $1.10^{-4}$ (50 °C) |
| Sunfu đioxit, $SO_2$ ($SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$) | 22,83 | 4,5 (50 °C) |
| Nitơ oxit, NO | $7{,}820.10^{-3}$ | $1{,}850.10^{-3}$ (80 °C) |




**Hình 6.14.** Sự phụ thuộc của độ tan C (ml/100 g $H_2O$) của một vài chất khí trong nước ở p = 1atm vào nhiệt độ

Từ bảng 6.5 và hình 6.14 ta thấy : Sự giảm độ tan theo nhiệt độ là không giống nhau đối với các khí. Khí hoà tan trong chất lỏng có thể bị loại khỏi dung dịch bằng cách đun sôi dung dịch, trừ những khí phản ứng mạnh với dung môi (như HCl với $H_2O$). Khi đun sôi dung dịch có thể loại hết khí hòa tan, trong đó một mặt là do độ tan giảm, mặt khác còn do hơi của chất lỏng đang sôi đã lôi cuốn khí đi làm giảm áp suất riêng phần của khí trên dung dịch làm cho độ tan của khí giảm xuống theo định luật Henri (xem định luật Henri ở dưới đây). Cá biệt có một vài chất khí độ tan của nó trong chất lỏng tăng lên khi nhiệt độ của dung dịch tăng lên : chẳng hạn, khi hòa tan khí hiếm trong một vài dung môi hữu cơ.

Từ bảng 6.5 ta thấy : các khí không phân cực như $N_2$, $O_2$, $H_2$, hoặc gần như không phân cực như NO, có nhiệt độ sôi thấp vì lực liên phân tử của chúng yếu, lực liên phân tử của chúng với nước cũng yếu, vì thế chúng tan rất ít trong nước.

Thực tế, độ tan của các khí không phân cực trong nước biến đổi song song với nhiệt độ sôi của chúng :

| **Chất khí** | He | Ne | $N_2$ | CO | $O_2$ | NO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Độ tan (mol/l).$10^{-4}$ ở 273K và 1atm** | 4,2 | 6,6 | 10,4 | 15,6 | 21,8 | 32,7 |
| **Nhiệt độ sôi (K)** | 4,2 | 27,1 | 77,4 | 81,6 | 90,2 | 121,4 |

Độ tan của chất khí trong chất lỏng không những phụ thuộc vào nhiệt độ, vào bản chất của khí, của dung môi (bảng 6.5, hình 6.14) mà còn phụ thuộc vào áp suất của khí tan. Thí dụ, nếu tăng gấp đôi áp suất oxi thì lượng oxi hoà tan trong một lượng dung môi nhất định cũng tăng lên gấp đôi.

Quan hệ giữa áp suất hơi của khí tan và độ tan của chúng tuân theo định luật Henri *"Ở nhiệt độ không đổi độ tan của chất khí tỉ lệ thuận với áp suất của khí trên dung dịch"*. Biểu thức toán học của định luật Henri là :

$$C = k \cdot p \qquad (6.8)$$

C là nồng độ khí trong dung dịch, p là áp suất riêng phần của khí tan. k là hằng số Henri. Giá trị của k phụ thuộc vào đơn vị đo áp suất, bản chất của dung môi và nhiệt độ.

Chỉ dung dịch loãng của các khí không phản ứng với dung môi mới tuân theo nghiêm ngặt định luật Henri. Khi hòa tan một hỗn hợp các khí vào một chất lỏng thì độ tan của mỗi chất khí cũng tỉ lệ thuận với áp suất riêng phần của mỗi khí.

Độ tan tương đối của các chất khí là giống nhau đối với các dung môi khác. Thí dụ, trong nước, cacbon đioxit tan tốt hơn oxi, oxi tan tốt hơn heli (bảng 6.5), trật tự đó vẫn giữ nguyên khi chuyển sang dung môi là n-heptan ($C_7H_{16}$), xiclohexan ($C_6H_{12}$), benzen ($C_6H_6$), cacbon tetraclorua ($CCl_4$) và cacbon đisunfua ($CS_2$).

Dung dịch khí – lỏng quan trọng nhất là dung dịch oxi trong nước. Oxi hòa tan là chất chính để phân hủy các chất thải hữu cơ trong nước và đảm bảo cho sự sống trong nước. Ở 25 °C và 1 atm, chỉ có 3,2 ml $O_2$ hoà tan trong 100 ml nước, nhưng nếu không có lượng oxi nhỏ bé đó tan trong nước thì các loài động vật sống trong nước sẽ không thể tồn tại được. Tương tự, cacbon đioxit cũng rất cần cho các thực vật sống trong nước và cho các hệ san hô. Nó tan khá nhiều trong nước (ở 25 °C và 1atm tan được ≈ 81 ml trong 100 ml nước) bởi vì nó vừa hoà tan đơn thuần, lại vừa phản ứng với nước (xem bảng 6.5). Dung dịch cacbon đioxit trong nước là rất quen thuộc với chúng ta. Chính dung dịch đó làm nền cho các loại nước giải khát có bọt và cả bia, sâm banh... .

Để sản xuất các đồ uống có bọt, người ta bão hoà các dung dịch nước ngọt, thơm bằng khí $CO_2$ ở áp suất cao hơn áp suất khí quyển. Cacbon đioxit dễ tạo ra dung dịch quá bão hoà, nó không thoát ra ngoài nếu áp suất vẫn được duy trì. Nếu lắc hoặc khuấy dung dịch thì phần lớn khí sẽ nhanh chóng thoát ra để lại một dung dịch bão hoà ứng với áp suất mới được thiết lập của $CO_2$ lên dung dịch. Áp suất khí quyển toàn phần không phải là nguyên nhân quyết định độ tan của $CO_2$ trong chất lỏng, chỉ có áp suất riêng phần của $CO_2$ là ảnh hưởng đến độ tan của nó. Điều đó tuân theo định luật Henri và định luật Đanton về áp suất riêng phần. Bởi vì áp suất riêng phần của $CO_2$ trong khí quyển chỉ là $4.10^{-4}$ atm nên các chai nước giải khát có $CO_2$ sẽ sủi bọt khi để ngỏ trong khí quyển.

Thí dụ : Một chai nước ngọt được bão hoà bằng $CO_2$ với áp suất 4 atm ở 0 °C. Sau đó, chai được mở nắp để cho cân bằng với áp suất khí quyển chứa $CO_2$ với áp suất $4.10^{-4}$ atm ở 25 °C. Hãy tính nồng độ $CO_2$ trong nước ngọt khi mới pha chế và sau khi đạt cân bằng với áp suất trong khí quyển.

Cho biết hằng số Henri k với hệ $CO_2$–$H_2O$ ở 0 °C là $7,7.10^{-2}$ mol.$l^{-1}$.$atm^{-1}$, ở 25 °C là $3,2.10^{-2}$ mol.$l^{-1}$.$atm^{-1}$.

Thay các giá trị k vào biểu thức của định luật Henri ta có :

C ($CO_2$ mới chế) = $7,7.10^{-2}$ mol//l/atm . 4 atm = 0,31 mol/l.

C ($CO_2$ cân bằng) = $3{,}2.10^{-2}$ mol//atm.$4.10^{-4}$ atm = $1{,}3.10^{-5}$ mol/l

Nồng độ $CO_2$ giảm từ 0,31 mol/l xuống $1{,}3.10^{-5}$ mol/l, nghĩa là đã có trên 99,99 % $CO_2$ thoát ra tạo bọt cho nước giải khát.

### 6.4.3. DUNG DỊCH LỎNG - LỎNG

Lực tương tác giữa các phân tử trong chất lỏng thường là lực Van de Van và đôi khi có cả liên kết hiđro, vì vậy, giá trị tuyệt đối của nhiệt hiđrat hoá thường lớn hơn nhiệt chuyển pha. Do đó, trong nhiều trường hợp quá trình hòa tan một chất lỏng vào chất lỏng khác thường phát nhiệt. Nhưng nói chung, quá trình hòa tan thu nhiệt hay phát nhiệt là phụ thuộc vào mối quan hệ của lực tương tác giữa các phân tử chất tan và dung môi nghĩa là vào cấu tạo phân tử của chúng. *Lực giữa các phân tử ở hai chất lỏng càng giống nhau thì chúng càng dễ hòa lẫn vào nhau.* Điều đó được hiểu với nghĩa là lực giữa các phân tử chất tan và dung môi cần phải tương đồng với lực giữa các phân tử dung môi với nhau và giữa các phân tử chất tan với nhau.

Để kiểm tra "tiêu chuẩn" trên, hãy so sánh độ tan của dãy ancol trong nước và trong hexan, $C_6H_{14}$, hai dung môi rất khác nhau về lực giữa các phân tử (bảng 6.6).

***Bảng 6.6.* Độ tan (mol/100 g dung môi, ở 20 °C) của một vài ancol**

| Ancol | Metanol | Etanol | Propanol | Butanol | Pentanol | Hexanol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Trong nước | ∞ | ∞ | ∞ | 0,11 | 0,030 | 0,0058 |
| Trong hexan | 0,12 | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ |

Bảng 6.6 cho thấy các phân tử ancol nhỏ tan vô hạn trong nước. Khi số nhóm $CH_2$ trong phân tử ancol tăng lên thì độ tan trong nước giảm, còn độ tan trong hexan lại tăng lên rất nhanh. Để giải thích, hãy xét lực liên phân tử giữa các phân tử ancol (R–O–H), ở nước và ở dung dịch ancol nước :

Khi gốc R nhỏ ($CH_3$–, $C_2H_5$–, $C_3H_7$–) thì lực liên phân tử giữa các phân tử R – O – H không khác nhiều so với giữa các phân tử H– O –H (tương tác lưỡng cực của nhóm O – H và liên kết hiđro giữa chúng đóng vai trò chủ yếu). Khi gốc R lớn dần, lực tương tác giữa các gốc hiđrocacbon mạnh dần lên. Các gốc hiđrocacbon hút lẫn nhau và tách ra khỏi nước, liên kết hiđro của nhóm OH với nước không thắng nổi lực tương tác đó. Vì thế, độ tan của chúng trong nước giảm dần. Trong dung môi hexan, lực liên phân tử chủ yếu là lực khuếch tán. Lực tương tác giữa nhóm OH của $CH_3OH$ với hexan không thể thay thế cho lực tương tác mạnh giữa các nhóm OH của các phân tử $CH_3OH$ nên độ tan của metanol trong hexan rất nhỏ (0,12 mol/ 100 g). Khi gốc R lớn dần, lực khuếch tán giữa các gốc R với hexan tăng dần và có thể thay thế lực khuếch tán giữa các phân tử dung môi, vì vậy độ tan tăng lên.

Một cách tổng quát, các ancol trong bảng 6.6 có công thức chung là $C_nH_{2n+1}OH$. Chúng gồm hai phần : nhóm OH tương đồng với HOH, gốc hiđrocacbon $C_nH_{2n+1}$ tương

đồng với các hiđrocacbon. Vì thế khi R nhỏ thì phân tử ancol tương đồng với phân tử nước nên tan tốt vào nước. Khi R lớn, chúng không còn tương đồng với nước mà tương đồng với hiđrocacbon nên tan trong hiđrocacbon.

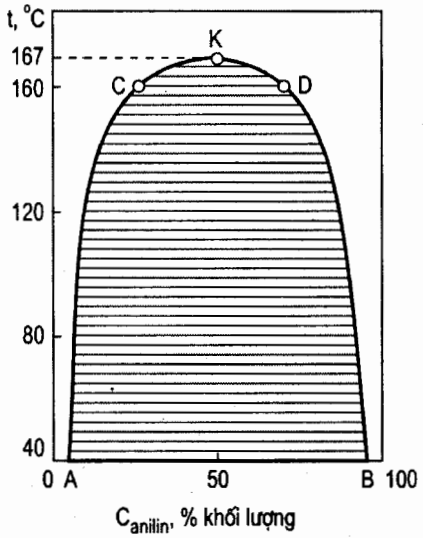
Khi trộn một chất lỏng vào một chất lỏng khác thường xảy ra ba trường hợp sau :

– Các chất lỏng hoà tan vô hạn vào nhau. Thí dụ như metanol và nước (vừa xét ở trên). Benzen và toluen có cấu tạo tương tự nhau nên cũng hòa tan vô hạn vào nhau. Tương tự như vậy, K lỏng và Rb lỏng hay KCl lỏng và KBr lỏng cũng hoà tan vô hạn vào nhau.

– Các chất lỏng hoà tan hạn chế vào nhau. Thí dụ, benzen và nước, phân tử của chúng có cấu tạo khác nhau, tương tác giữa các phân tử nước mạnh hơn tương tác giữa phân tử nước với phân tử benzen rất nhiều, nên chúng chỉ hòa lẫn rất hạn chế vào nhau. P lỏng và Zn lỏng hoặc LiCl lỏng và KCl lỏng cũng hoà tan có hạn vào nhau.

– Các chất lỏng không hoà tan vào nhau. Thí dụ, toluen và nước là hai chất lỏng hầu như không hòa lẫn vào nhau, thậm chí một lượng nhỏ chất này cũng không hòa tan vào chất kia bởi vì phân tử của chúng khác nhau quá xa về cấu tạo làm cho lực liên kết giữa các phân tử nước cũng rất khác lực liên kết giữa các phân tử toluen. Lực lưỡng cực – lưỡng cực cảm ứng giữa nước và toluen quá yếu không thể thay thế cho lực giữa các phân tử nước (có cả liên kết hiđro) được. Tương tự, nước và dầu hoả, Fe lỏng và Ag lỏng hay LiF lỏng và CsCl lỏng thực tế không hoà tan vào nhau.

Khi hai chất lỏng hoà tan hạn chế vào nhau thì thường có sự thu nhiệt. Vì thế khi tăng nhiệt độ sẽ làm cho chúng hòa tan vào nhau nhiều hơn. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì thường sẽ tới lúc hai pha lỏng hòa trộn thành một. Nhiệt độ tại đó hai chất lỏng hòa tan hoàn toàn vào nhau được gọi là *nhiệt độ hòa tan tới hạn*. Thí dụ, khi trộn lẫn anilin với nước ở nhiệt độ phòng, thì hỗn hợp tự phân chia thành hai lớp : lớp trên là dung dịch bão hòa anilin trong nước, lớp dưới là dung dịch bão hòa nước trong anilin. Khi đun nóng hỗn hợp, độ tan của các chất vào nhau tăng lên. Ở 40 °C (đường nằm ngang thấp nhất) nước hoà tan khoảng 5 % anilin (điểm A), còn anilin thì hoà tan khoảng 5% nước (điểm B). Ở nhiệt độ 160 °C, độ tan của anilin trong nước vào khoảng 30% (điểm C) ; độ tan của nước trong anilin cũng vào khoảng 30% (điểm D). Khi nhiệt độ đạt




**Hình 6.15.** Sự phụ thuộc của độ tan tương hỗ của anilin và nước vào nhiệt độ : đường cong là đường phân chia giữa các hệ dị thể (vùng biểu diễn bởi các nét gạch song song) và vùng của các hệ đồng thể (vùng để trắng)

tới 167 °C, anilin và nước hòa tan hoàn toàn vào nhau (điểm K). Do đó, 167 °C là *nhiệt độ hoà tan tới hạn* của anilin và nước (hình 6.15).

Áp suất nói chung ít ảnh hưởng đến độ tan của chất lỏng trong chất lỏng.

### 6.4.4. DUNG DỊCH RẮN - LỎNG

Sự hòa tan chất rắn tinh thể vào dung môi lỏng khá phức tạp. Ở đó quá trình chuyển pha là quá trình tách các nguyên tử, phân tử hoặc ion khỏi vị trí của chúng trong mạng tinh thể để đi vào dung môi làm cho số tiểu phân trong dung dịch tăng lên ($\Delta S_{cp} > 0$) còn quá trình sonvat hóa luôn làm giảm entropi của dung dịch ($\Delta S_s < 0$) nhưng về giá trị tuyệt đối $\Delta S_{cp}$ thường lớn, $\Delta S_s$ thường nhỏ, nên $\Delta S_{ht}$ thường > 0. Như vậy yếu tố entropi luôn tác động thúc đẩy quá trình hòa tan. Khi tăng nhiệt độ của dung dịch, phần đóng góp của $T\Delta S_{ht}$ vào phương trình (6.6) càng lớn, do đó, độ tan của chất rắn vào chất lỏng tăng lên trong nhiều trường hợp.

Khi hòa tan những chất tinh thể phân tử vào chất lỏng, nếu lực tương tác giữa các phân tử chỉ là lực Van de Van và phân tử chất tan là không phân cực thì quá trình sonvat hóa sẽ rất yếu, làm cho $\Delta H_{ht}$ hầu như $\approx 0$. Ở đây yếu tố entropi đã thúc đẩy quá trình hòa tan. Thí dụ như khi hòa tan iot vào benzen. Trong trường hợp mà tương tác giữa các phân tử chất tan và phân tử dung môi, ngoài lực Vande Van, còn có cả lực liên kết hiđro, chẳng hạn như đường và nước thì quá trình sonvat hóa xảy ra khá mạnh, làm cho quá trình hòa tan đường vào nước phát nhiệt. Ở đây cả hai yếu tố entanpi và entropi đều thúc đẩy quá trình hòa tan.

Sự hòa tan hợp chất ion chính là sự chuyển các ion từ mạng tinh thể vào dung dịch, vì vậy, nhiệt chuyển pha chính là bằng năng lượng mạng lưới tinh thể ion. Thí dụ, đối với hợp chất ion AB :

$$AB_{(r)} \longrightarrow A^+_{(k)} + B^-_{(k)}\ ; \qquad \Delta H_{cp} = U_0$$ ($U_0$ là năng lượng mạng lưới tinh thể ion)

Quá trình này đòi hỏi phải cung cấp năng lượng khá lớn để thắng lực liên kết giữa các ion trong mạng tinh thể ($\Delta H_{cp} > 0$).

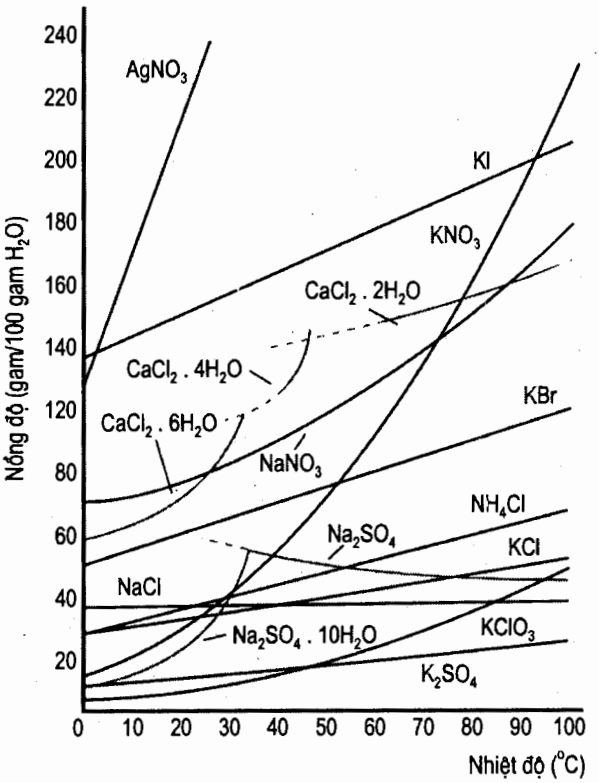
Tiếp theo là quá trình tương tác của các ion chất tan với các phân tử dung môi để tạo ra các ion sonvat hóa hoặc ion hiđrat hóa (nếu dung môi là nước). Quá trình này phát nhiệt ($\Delta H_s < 0$)

$$A^+_{(k)} + B^-_{(k)} \xrightarrow{H_2O} A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)} \qquad \Delta H_h < 0$$

Như thế nhiệt hòa tan có thể là dương hay âm tùy thuộc vào sự bù trừ giữa nhiệt cần cung cấp để phá hủy mạng tinh thể ion ($\Delta H_{cp}$) và nhiệt tỏa ra bởi sự sonvat hóa hoặc hiđrat

hóa các ion ($\Delta H_s$). Về giá trị tuyệt đối, năng lượng mạng lưới tinh thể ion thường lớn hơn nhiệt sonvat hóa. Vì vậy, quá trình hoà tan hợp chất ion thường thu nhiệt ($\Delta H_{ht} > 0$). Tuy vậy, quá trình hòa tan hợp chất ion thường vẫn tự diễn biến vì giá trị của số hạng $-T\Delta S_{ht}$ thường vượt quá giá trị của số hạng $\Delta H_{ht}$ nên $\Delta G_{ht}$ thường có giá trị âm ($\Delta G_{ht} < 0$). Thí dụ, quá trình hòa tan $NH_4NO_3$ trong nước là thu nhiệt ($\Delta H_{ht} = 26,4$ kJ/mol) nhưng nó vẫn tan tốt.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của các chất rắn trong nước là rất khác nhau. Hình 6.16 biểu thị sự thay đổi độ tan của một số muối trong nước theo nhiệt độ. Chiều hướng thay đổi độ tan của chúng theo nhiệt độ được quyết định bởi dấu của nhiệt hòa tan ($\Delta H_{ht}$). Một số muối như $AgNO_3$, KI, KBr, $NaNO_3$, $NH_4Cl$ ... có độ hòa tan tăng khi nhiệt độ tăng bởi vì quá trình hòa tan chúng thu nhiệt. Một vài muối, thí dụ $Ce_2(SO_4)_3$, có độ tan giảm khi nhiệt độ tăng bởi vì quá trình hòa tan nó phát nhiệt. Đặc biệt khác với nhiều muối đường biểu diễn độ tan của $Na_2SO_4$ theo nhiệt độ có điểm gãy ở 32,4°C : ở dưới 32,4°C độ tan của natri sunfat tăng theo nhiệt độ còn trên 32,4°C thì lại giảm khi nhiệt độ tăng. Sở dĩ độ tan của chúng biến đổi ngược nhau theo nhiệt độ và giao nhau ở nhiệt độ 32,4 °C là do ở dưới 32,4 °C natri sunfat tồn tại dưới dạng hiđrat tinh thể $Na_2SO_4.10\ H_2O$ có nhiệt hòa tan dương ($\Delta H_{ht} > 0$) còn ở trên 32,4 °C dù có ở trong nước nó vẫn tồn tại ở dạng muối khan $Na_2SO_4$, có nhiệt hòa tan âm. Tương tự, đường cong độ tan của canxi clorua có hai điểm gãy. Bởi vì nó tồn tại ở ba dạng hiđrat tinh thể khác nhau : ($CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2.4H_2O$, $CaCl_2.2H_2O$) có giá trị của nhiệt hòa tan khác nhau. Các điều nói trên hoàn toàn phù hợp với nguyên lí Lơ Sa-tơ-liê.




**Hình 6.16.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của một số chất vô cơ trong nước

Hình 6.16 còn cho chúng ta thấy "khi tăng hoặc giảm nhiệt độ như nhau, độ tan của các chất tăng hoặc giảm rất khác

.nhau". Natri clorua hầu như giữ nguyên độ tan từ 0 °C đến 100 °C (chỉ tăng 1,1 lần). Trong khi đó độ tan của kali nitrat thay đổi tới 20 lần trong khoảng nhiệt độ đó (13,3 gam trong 100 gam $H_2O$ ở 0 °C và 247 gam trong 100 gam nước ở 100 °C). Đối với những chất rắn có độ tan thay đổi nhiều theo nhiệt độ như $KNO_3$, $AgNO_3$, KI ... người ta thường tinh chế chúng bằng phương pháp kết tinh lại (xem hình 6.1).

Khác với trường hợp của chất khí và chất lỏng, sự có mặt của muối khác lại làm tăng độ tan của chất rắn trong chất lỏng. Ngoài ra, chất rắn khi nghiền nhỏ tan nhanh trong dung môi lỏng hơn là để ở dạng cục lớn. Lắc hỗn hợp chất rắn và dung môi cũng làm tăng nhanh sự hòa tan. Hai biện pháp sau chỉ làm tăng tốc độ hòa tan chứ không làm tăng độ tan.

Nước hoà tan được nhiều loại muối bởi vì nó tạo ra lực hút với các ion, lực hút ion – lưỡng cực, mạnh tương đương với lực hút giữa các ion và do đó thay thế được chúng. Ngược lại, muối không tan được trong hexan, bởi vì lực tương tác ion – lưỡng cực cảm ứng giữa ion của muối với phân tử hexan, rất yếu không thể thay thế được cho lực hút giữa các ion.

### 6.4.5. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ. SỰ CHIẾT

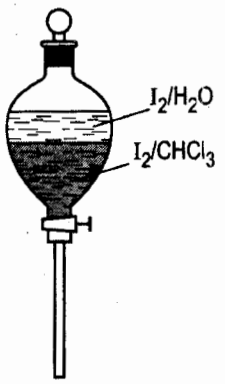
Thêm vào hệ gồm hai chất lỏng 1 và 2 không hoà tan vào nhau (hoặc chỉ hoà tan rất ít, không đáng kể), một chất thứ ba (rắn hoặc lỏng) tan được riêng rẽ trong hai chất lỏng trên, sau khi lắc mạnh cho sự hoà tan được nhanh chóng rồi để yên cho cân bằng được thiết lập ở nhiệt độ và áp suất nhất định thì sẽ hình thành hai lớp. Hai lớp đều là dung dịch của chất thứ ba mà dung môi là chất lỏng 1 ở lớp này và chất lỏng 2 ở lớp kia. Hai pha lỏng đó cân bằng với nhau, lớp có tỉ khối nhỏ hơn thì nổi lên trên (hình 6.17).

Khi ta hoà tan một lượng nhỏ chất thứ 3 để được những dung dịch loãng thì tỉ số nồng độ của chất tan (chất thứ ba) trong hai dung môi không hoà tan vào nhau tuân theo định luật phân bố : "*Ở một nhiệt độ nhất định, khi dung dịch là đủ loãng, tỉ số nồng độ chất tan trong hai dung môi không hoà tan vào nhau là một đại lượng không đổi, không phụ thuộc vào lượng được lấy của các chất* ".

Biểu thức định lượng của định luật phân bố là :

$$K = \frac{C_1}{C_2} \qquad (6.9)$$

Ở hệ thức (6.9), $C_1$ và $C_2$ là nồng độ chất tan trong dung môi thứ nhất và thứ hai. Hằng số K gọi là *hệ số phân bố*. Ở nhiệt độ nhất định, nó chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất tan và của các dung môi, không phụ thuộc vào lượng của chúng. Thí dụ, ở 25 °C hệ số phân bố của iot trong hệ clorofom - nước là 130 (hoặc nói cách khác, trong hệ nước – clorofom là 0,0074) ; hệ số phân bố của brom trong hệ cacbon đisunfua – nước là 80 (nói cách khác, trong hệ nước – cacbon đisunfua là 0,00125).




**Hình 6.17.** Hai dung dịch không hoà tan vào nhau

Dựa vào định luật phân bố, người ta có thể tách chất

tan ra khỏi dung dịch của nó nhờ thêm vào đó một dung môi thứ hai không tan trong dung môi thứ nhất nhưng hoà tan chất tan tốt hơn. Phương pháp này gọi là *phương pháp chiết.*

Dung môi chiết cần chọn sao cho nó phải không tan hoặc chỉ tan rất ít vào dung môi của dung dịch cần chiết và phải có hệ số phân bố càng cao càng tốt đối với dung môi này. Những dung môi thường được dùng để chiết các chất kém phân cực là dầu hoả, etxăng, benzen, ancol amylic, cacbon đisunfua, cacbon tetraclorua ...

Sau khi, đã chọn dung môi chiết rồi thì cách tiến hành sự chiết cũng rất quan trọng. Đối với cùng một lượng dung môi chiết đã cho, hiệu suất chiết sẽ được nâng cao hơn nếu tiến hành sự chiết nhiều lần bằng từng lượng nhỏ dung môi, (so với dùng toàn bộ trong một lần chiết duy nhất.)

Thí dụ, người ta tiến hành quá trình chiết như sau : Thêm lần lượt từng lượng mới clorofom vào dung dịch iot trong nước, lắc mạnh và để yên một lúc. Khi hệ phân thành hai lớp rõ rệt thì chiết tách riêng lớp dung dịch iot trong clorofom ra. Bằng cách chiết nhiều lần bởi clorofom như vậy, người ta có thể tách lấy hầu hết lượng iot ra khỏi dung dịch nước.

Phương pháp chiết được sử dụng rộng rãi trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp hóa học.

## 6.5. DUNG DỊCH CHỨA CHẤT TAN KHÔNG ĐIỆN LI, KHÔNG BAY HƠI

Dung dịch loãng của các chất tan không điện li, không bay hơi có một số tính chất không phụ thuộc vào bản chất của chất tan mà chỉ phụ thuộc vào nồng độ của nó. Các tính chất đó là : áp suất hơi bão hoà, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc và áp suất thẩm thấu. Chúng được gọi chung là "tính chất nồng độ" hoặc "tính chất kết hợp" (colligative property) của dung dịch.

### 6.5.1. SỰ GIẢM ÁP SUẤT HƠI BÃO HÒA CỦA DUNG DỊCH

Các phân tử của chất lỏng chuyển động không ngừng. Nếu đựng một chất lỏng trong một bình kín sẽ xảy ra hai quá trình ngược nhau, các phân tử của chất lỏng bay ra khỏi bề mặt thoáng thành hơi, đồng thời các phân tử hơi lại ngưng tụ thành chất lỏng. Ở một nhiệt độ xác định cân bằng lỏng – hơi sẽ xảy ra. Trạng thái cân bằng này được đặc trưng bởi áp suất hơi bão hòa của chúng (hình 6.18a).

Khi thêm một chất tan không điện li, không bay hơi vào cân bằng lỏng – hơi của một chất lỏng (gọi là dung môi) thì chất tan chỉ có mặt ở pha lỏng, không có mặt ở pha hơi. Thí dụ dung dịch đường trong nước. Các dung dịch loãng này có thể coi là gần với dung dịch lí tưởng. Bởi vì chất tan không bay hơi, tức là có áp suất hơi bằng không, nên các kết quả

nghiên cứu định lượng cho thấy : Áp suất hơi bão hòa toàn phần $P_t$ của dung môi trên dung dịch (gọi tắt là áp suất hơi của dung dịch) tỉ lệ với nồng độ phần mol của dung môi $X_A$ :

$$P_t = k . X_A \text{ (k là hệ số tỉ lệ)} \quad (6.10a)$$

Khi $X_A = 1$, áp suất hơi $P_t$ của dung dịch chính là áp suất hơi của dung môi nguyên chất $P_A^o$ nên có thể viết hệ thức (9.10a) như sau :

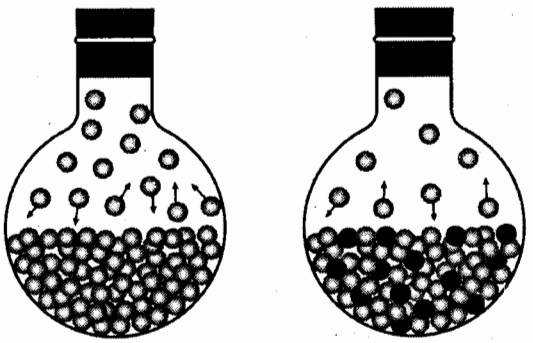
$$P_t = P_A^o . X_A \quad (6.10b)$$

Như vậy : *Áp suất hơi của dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi nhân với nồng độ phần mol của dung môi.*

Đây là nội dung của định luật Raun thứ nhất do Giáo sư hóa học người Pháp F.Raoult thiết lập năm 1987. Nếu gọi nồng độ phần mol của chất tan là $X_B$ thì $X_A + X_B = 1$ hay $X_A = 1 - X_B$, hệ thức (6.10b) trở thành :

$$P_t = (1 - X_B) P_A^o = P_A^o - X_B . P_A^o \quad (6.11)$$

Phương trình (6.11) cho thấy áp suất hơi toàn phần trên dung dịch chứa chất tan không bay hơi luôn nhỏ hơn so với áp suất hơi trên dung môi nguyên chất. Sở dĩ như vậy là vì trong dung dịch có cả các phân tử dung môi và các phân tử chất tan nhưng chỉ có một mình dung môi đóng góp vào áp suất hơi. Do có cả các phân tử chất tan chiếm chỗ nên số phân tử dung môi có trên một đơn vị diện tích bề mặt dung dịch ít hơn là trên bề mặt dung môi nguyên chất làm cho số phân tử dung môi thoát vào pha hơi cũng ít hơn (hình 6.18b). Điều này là dễ hiểu nếu áp dụng nguyên lí Lơ Sa-tơ-liê cho cân bằng của hệ lỏng – hơi. Khi thêm chất tan vào chất lỏng, nồng độ của chất lỏng giảm xuống, cân bằng chuyển dịch về phía ngưng tụ hơi thành chất lỏng để chống lại sự giảm nồng độ nên áp suất hơi bão hòa giảm xuống.




**Hình 6.18** a) Dung môi nguyên chất
b) Dung dịch chất tan không bay hơi

Độ giảm áp suất hơi bão hòa ($\Delta p$) tức là sự khác nhau giữa áp suất hơi trên dung môi nguyên chất $P_A^o$ và áp suất hơi trên dung dịch $P_t$ có thể tính được dựa vào biểu thức (6.12a) :

$$\Delta p = P_A^o - P_t = X_B . P_A^o = \frac{n_B}{n_A + n_B} . P_A^o \qquad (6.12a)$$

Ở đây $n_A$, $n_B$ là số mol của dung môi A và chất tan B có trong dung dịch. Đối với dung dịch loãng, số mol chất tan rất nhỏ so với số mol dung môi nên có thể bỏ qua ($n_A + n_B \approx n_A$) và biểu thức 6.12a trở thành 6.12b :

$$\Delta p = \frac{n_B}{n_A} . P_A^o \qquad (6.12b)$$

Nghĩa là : *Độ giảm áp suất hơi bão hoà của dung dịch tỉ lệ thuận với số mol chất tan trong dung dịch.* Đây là cách phát biểu khác của định luật Raun thứ nhất. Như vậy, bản chất của chất tan không ảnh hưởng đến độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch. Đúng thế, dù chất tan là phân cực hay không phân cực, nếu với số mol như nhau thì đều gây ra độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch như nhau.

### 6.5.2. ĐỘ TĂNG NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ ĐỘ GIẢM NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CỦA DUNG DỊCH

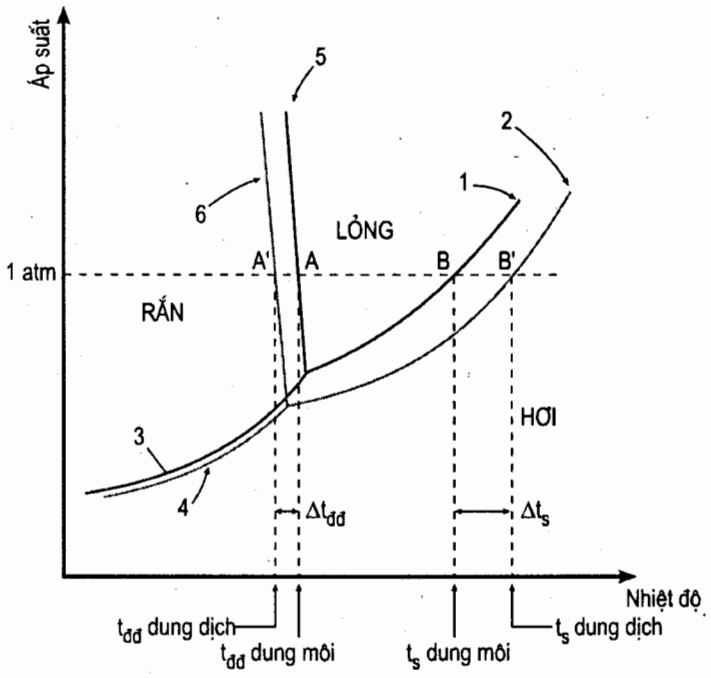
Hệ quả của sự giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch là làm cho nhiệt độ sôi của dung dịch tăng lên và nhiệt độ đông đặc của dung dịch giảm xuống so với dung môi nguyên chất.

So sánh giản đồ pha của nước nguyên chất (dung môi) và của dung dịch nước chứa chất tan không bay hơi (hình 6.19) ta sẽ thấy vì sao nhiệt độ sôi của dung dịch lớn hơn, còn nhiệt độ đông đặc của dung dịch thì nhỏ hơn so với dung môi.

Đường cong áp suất hơi của dung dịch ở mọi điểm luôn nằm phía dưới đường cong áp suất hơi của dung môi nguyên chất. Do sự giảm áp suất hơi đó cần phải đun dung dịch đến nhiệt độ cao hơn mới đạt tới áp suất hơi bằng áp suất khí quyển tức là dung dịch mới sôi. Nồng độ của dung dịch càng lớn, áp suất hơi của dung dịch càng giảm xuống dẫn đến nhiệt độ sôi của dung dịch càng tăng.

Điểm ba của dung dịch cũng nằm ở nhiệt độ thấp hơn so với dung môi do đó nhiệt độ đông đặc của dung dịch cũng hạ xuống so với dung môi. Chú ý rằng nhiệt độ đông đặc của dung dịch là nhiệt độ mà tại đó xuất hiện các tinh thể đầu tiên của dung môi nguyên chất. Đường cong biểu diễn cân bằng rắn-hơi của giản đồ thay đổi rất ít bởi vì nó đều biểu diễn cân bằng giữa pha rắn và pha hơi của chính dung môi. Nếu khi làm lạnh mà có sự tạo ra hợp chất hoặc dung dịch rắn giữa chất tan và dung môi thì giản đồ sẽ phức tạp hơn nhiều.

Qua đây, ta cũng hiểu được tại sao dung môi có nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc không đổi, còn dung dịch có nhiệt độ sôi tăng lên dần trong quá trình sôi và nhiệt độ đông đặc giảm xuống dần trong quá trình đông đặc.




**Hình 6.19.** So sánh giản đồ pha của nước nguyên chất và giản đồ pha của dung dịch nước chứa chất tan không bay hơi

Đường 1 : biểu diễn sự biến đổi áp suất hơi của dung môi nguyên chất theo nhiệt độ (cân bằng lỏng - hơi).

Đường 2 : biểu diễn sự biến đổi áp suất hơi của dung dịch theo nhiệt độ (cân bằng lỏng - hơi).

Đường 3 : biểu diễn sự biến đổi áp suất hơi của dung môi rắn theo nhiệt độ (cân bằng rắn - hơi).

Đường 4 : biểu diễn sự biến đổi áp suất hơi của dung môi rắn trong dung dịch theo nhiệt độ (cân bằng rắn - hơi).

Đường 5 : biểu diễn cân bằng rắn - lỏng của dung môi ;

Đường 6 : biểu diễn cân bằng rắn - lỏng trong dung dịch

Điểm A ứng với nhiệt độ đông đặc của dung môi (ở 1 atm).

Điểm A' ứng với nhiệt độ đông đặc của dung dịch (ở 1 atm).

Điểm B ứng với nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất (ở 1 atm).

Điểm B' ứng với nhiệt độ sôi của dung dịch (ở 1 atm).

$\Delta T_s$ là độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất.

$\Delta T_{đđ}$ là độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất.

Độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch đều không phụ thuộc vào bản chất của các tiểu phân hoà tan mà chỉ phụ thuộc số lượng của chúng. Ngay từ năm 1882, bằng thực nghiệm Raun đã phát hiện thấy : " *Độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch tỉ lệ thuận với độ giảm áp suất hơi bão hoà, nghĩa là tỉ lệ thuận với nồng độ của dung dịch* ". (định luật Raun thứ hai) :

$$\Delta T_s = K_s \, . \, C_m \qquad (6.13)$$

$$\Delta T_{đđ} = K_l \, . \, C_m \qquad (6.14)$$

Ở đây : $C_m$ là nồng độ molan của dung dịch.

$K_s$ gọi là hằng số nghiệm sôi, $K_l$ gọi là hằng số nghiệm lạnh, chúng đặc trưng cho bản chất của dung môi. Giá trị của $K_s$ và $K_l$ với một số dung môi hay gặp được chỉ ra ở bảng 6.7. Cũng cần chú ý rằng biểu thức (6.13), (6.14) có thể áp dụng cho dung dịch chứa nhiều chất tan. Khi đó $C_m$ là tổng nồng độ molan của các tiểu phân chất tan có trong dung dịch. Các hằng số $K_s$ và $K_l$ không phụ thuộc bản chất của chất tan và cũng không phải là độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch khi $C_m = 1$ vì ở nồng độ $C_m = 1$ là nồng độ lớn hơn rất nhiều so với nồng độ của dung dịch loãng nên các biểu thức (6.13),

(6.14) của định luật Raun không còn áp dụng được nữa. Các phương trình của định luật Raun chỉ áp dụng cho các dung dịch loãng, nghĩa là dung dịch có nồng độ $C_m$ phải rất nhỏ so với 1.

***Bảng 6.7.*** **Hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm lạnh của một số dung môi**

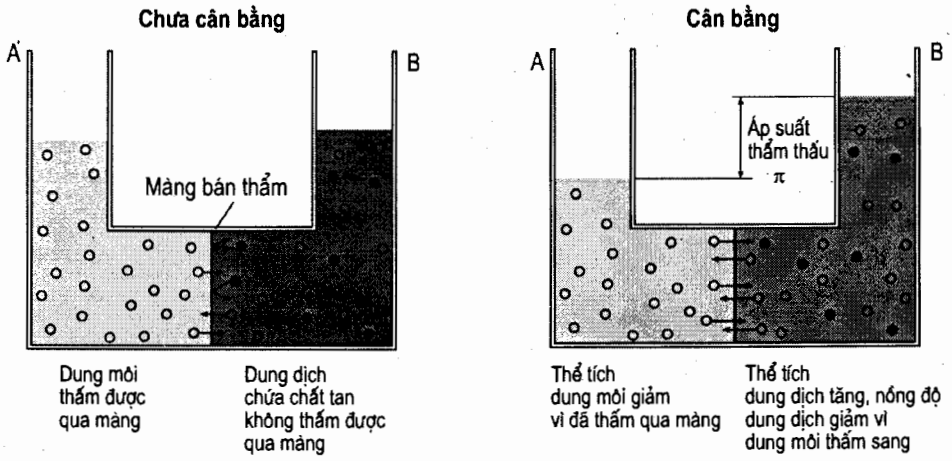
| Dung môi | Nhiệt độ sôi (° C) | $K_s$ | Nhiệt độ đông đặc (° C) | $K_l$ |
|---|---|---|---|---|
| Nước ($H_2O$) | 100,0 | 0,51 | 0,0 | 1,86 |
| Cacbon tetraclorua ($CCl_4$) | 76,5 | 5,03 | – 22,90 | 30,00 |
| Clorofom ($CHCl_3$) | 61,2 | 3,63 | – 63,50 | 4,70 |
| Benzen ($C_6H_6$) | 80,1 | 2,53 | 5,5 | 5,12 |
| Cacbon đisunfua ($CS_2$) | 46,2 | 2,34 | – 111,5 | 3,83 |
| Đietyl ete ($C_2H_5OC_2H_5$) | 34,5 | 2,02 | – 116,2 | 1,79 |
| Axit axetic ($CH_3COOH$) | 118,1 | 3,10 | 16,8 | 3,90 |
| Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) | 210,9 | 5,27 | 5,76 | 6,90 |
| Campho ($C_{10}H_{16}O$) | 208,0 | 5,95 | 179,8 | 40,00 |

### 6.5.3. ÁP SUẤT THẨM THẤU

Các chất lỏng có thể khuếch tán qua da, qua các màng sinh học khác cũng như qua xellophan (giấy bóng kính). Trong khi đó phần lớn các chất tan lại không đi qua được các màng đó. Chẳng hạn có những màng chỉ cho các phân tử nước đi qua mà không cho các ion muối đi qua. Những màng chỉ cho phép khuếch tán qua các phân tử dung môi, các phân tử chất tan nhỏ, chứ không cho đi qua các phân tử chất tan lớn gọi là màng bán thẩm. Các màng bán thẩm thường gặp là các màng mỏng bằng bong bóng động vật, da ếch, colođion, xellophan, màng xốp bằng đất sét có tẩm muối đồng $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ... Sự thẩm của dung môi qua màng bán thẩm từ phía dung dịch loãng sang phía dung dịch đặc hơn gọi là *sự thẩm thấu*. Hình 6.20 trình bày thí nghiệm về áp suất thẩm thấu.

Hai nhánh A và B của ống chữ U được ngăn cách với nhau bởi một màng bán thẩm. Nếu cho dung môi nguyên chất vào cả hai nhánh thì vì các phân tử dung môi được tự do khuếch tán qua cả hai phía của màng bán thẩm nên mức dung môi ở cả hai nhánh sẽ bằng nhau. Bây giờ nếu hòa tan vào nhánh B một chất không đi qua màng bán thẩm được ta sẽ thấy mức chất lỏng ở nhánh B cao hơn ở nhánh A (hình 6.20a). Sở dĩ như vậy vì ở nhánh B nồng độ của dung môi nhỏ hơn ở nhánh A nên tốc độ khuếch tán các phân tử dung môi từ A sang B lớn hơn từ B sang A. Chỉ đến khi trọng lượng của phần cao hơn của chất lỏng ở

nhánh B gây ra một áp suất làm cho tốc độ khuếch tán dung môi từ A sang B bằng từ B sang A nghĩa là đạt tới cân bằng thì hiện tượng thẩm thấu mới dừng lại (hình 6.20b).




**Hình 6.20**. Thí nghiệm về áp suất thẩm thấu

Nếu hai nhánh A và B chứa dung dịch với nồng độ khác nhau thì cũng xảy ra hiện tượng tương tự : tốc độ khuếch tán dung môi từ dung dịch loãng hơn sang dung dịch đặc sẽ lớn hơn từ dung dịch đặc sang dung dịch loãng cho đến khi đạt được cân bằng. Lúc đó, nồng độ dung môi ở hai bên màng bán thẩm bằng nhau.

***Áp suất thẩm thấu*** được định nghĩa là *áp suất cần tác động vào dung dịch đủ để làm ngừng hiện tượng thẩm thấu*. Ngay từ năm 1887, bằng thực nghiệm, Van-Hốp (J. Vant Hoff) đã thiết lập được biểu thức liên hệ giữa độ lớn áp suất thẩm thấu và nồng độ của chất tan đối với dung dịch loãng như sau :

$$\pi V = nRT \qquad (6.15a)$$

hay

$$\pi = \frac{n}{V}RT = C_M RT \qquad (6.15b)$$

Ở đây $\pi$ là áp suất thẩm thấu, n là số mol chất tan có trong V lít dung dịch, R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối, $C_M$ là nồng độ mol/lít của dung dịch.

Phương trình (6.15 a) có dạng giống với phương trình trạng thái của khí lí tưởng, nghĩa là về hình thức có sự tương đồng giữa áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng và áp suất của khí lí tưởng. Nhưng cần chú ý rằng sự tương đồng này chỉ là hình thức vì nguyên nhân gây ra áp suất thẩm thấu và áp suất của chất khí là khác nhau.

Áp suất thẩm thấu biến đổi trong một giới hạn rộng tuỳ thuộc vào bản chất của màng bán thẩm và của dung dịch. Ở lá của một số loại cây, áp suất thẩm thấu có thể đạt tới

20 atm vì thế chúng "hút" được nước từ đất lên tới ngọn. Áp suất thẩm thấu là áp suất tác động lên màng bán thẩm từ phía chứa dung dịch đặc hơn. Nếu thiết lập một áp suất lớn hơn áp suất thẩm thấu thì có thể làm cho sự thẩm thấu diễn ra theo chiều ngược lại (phương pháp thẩm thấu ngược). Phương pháp này được áp dụng để lấy nước ngọt từ nước biển ở quy mô nhỏ. Vì nước ngọt có áp suất thẩm thấu 1 atm, còn nước biển có áp suất thẩm thấu tới 25 atm do nó có chứa khoảng 35 gam muối trong 1 lít nước. Muốn lấy nước ngọt từ nước biển qua màng bán thấm người ta phải tác động lên nước biển 1 áp suất lớn hơn 25 atm. Đồng thời màng bán thẩm phải dùng loại bền chịu được áp suất cao như màng bán thẩm làm bằng sợi poliamit hoặc sợi axetat xenlulozơ. Dùng phương pháp thẩm thấu ngược có thể thu được nước đã loại bỏ tới 90 – 97% chất vô cơ tan, 95 – 99% chất hữu cơ và 99% tạp chất ở dạng keo.

Hiện tượng thẩm thấu có ý nghĩa rất lớn đối với quá trình sống, chúng ta rất hay gặp nó trong thực tế. Thí dụ, nước và các chất dinh dưỡng có thể đi vào tất cả các tế bào trong cây từ gốc tới ngọn để nuôi chúng ; cây cối, hoa, quả héo tưới nước vào lại tươi ; cá nước ngọt không sống được ở nước mặn, cá nước mặn khi ở trong nước ngọt bị chết và mắt bị "nổ" ra...

### 6.5.4. XÁC ĐỊNH PHÂN TỬ KHỐI CỦA CHẤT TAN

Dựa vào một trong các tính chất nồng độ của dung dịch : sự giảm áp suất hơi, sự tăng nhiệt độ sôi, sự giảm nhiệt độ đông đặc, áp suất thẩm thấu có thể xác định được phân tử khối của chất rắn và chất lỏng không bay hơi. Điều này rất có ý nghĩa vì dựa vào định luật Avogađro chỉ xác định được phân tử khối của chất khí và chất lỏng dễ hoá hơi. Khi biết được phân tử khối của chất ở trạng thái tan có thể dự đoán được chất tan, đánh giá được mức độ polime hóa của phân tử chất tan, số tiểu phân trong các đại phân tử... Trong các tính chất nồng độ của dung dịch thì độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch dễ dàng xác định bằng thực nghiệm, do đó nó thường được áp dụng để xác định phân tử khối của chất tan hơn cả và được gọi là *phương pháp nghiệm lạnh*.

Nếu gọi $m_{ct}$ là khối lượng chất tan, M là khối lượng phân tử của chất tan và $m_{dm}$ là khối lượng của dung môi có thể viết biểu thức (6.13), (6.14) thành :

$$\Delta t_s = K_s \frac{m_{ct}.1000}{m_{dm}.M} \qquad (6.16a)$$

và

$$\Delta t_{dd} = K_l \frac{m_{ct}.1000}{m_{dm}.M} \qquad (6.16b)$$

Suy ra :

$$M = \frac{K_s.m_{ct}.1000}{m_{dm}.\Delta t_s} \qquad (6.17a)$$

và $$M = \frac{K_l.m_{ct}.1000}{m_{dm}.\Delta t_{đđ}} \quad (6.17b)$$

Khi đo được $\Delta t_s$ hoặc $\Delta t_{đđ}$, dựa vào biểu thức (6.17a) hoặc (6.17b), biết $K_s$ và $K_l$ có thể xác định phân tử khối của chất tan. Cần lưu ý rằng hằng số nghiệm sôi $K_s$ có biến đổi chút ít tùy thuộc nồng độ của dung dịch. Vì vậy, kết quả xác định được từ thực nghiệm chỉ là gần đúng.

Đối với những chất có phân tử khối lớn hơn 1000, người ta thường áp dụng phương pháp đo áp suất thẩm thấu. Nếu gọi m là khối lượng của chất tan, M là phân tử khối của chất tan thì biểu thức (6.15b) có thể viết thành :

$$\pi = \frac{m}{M.V}RT \quad (6.18a)$$

suy ra $$M = \frac{m}{\pi.V}RT \quad (6.18b)$$

Bằng thực nghiệm, người ta đo được áp suất thẩm thấu π, do đó xác định được phân tử khối M của chất ở trạng thái tan.

*Thí dụ* : Khi hòa tan 145 mg một protein vào 10 ml nước ở 25 °C thì gây ra áp suất thẩm thấu là 0,00989 atm. Hãy xác định phân tử khối của protein đó

*Giải :* Thay các số liệu vào biểu thức (6.18b) : $M = \frac{0,145.0,082.298}{0,00989.0,01} = 35\ 826,29$ (gam)

Vậy phân tử khối của protein đó là M = 35 826,29 gam.mol$^{-1}$.

## 6.6. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

### 6.6.1. CÁC " TÍNH CHẤT NỒNG ĐỘ " CỦA DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

Khi nghiên cứu dung dịch nước của các muối, axit, bazơ người ta nhận thấy các "tính chất nồng độ" như độ giảm áp suất hơi ($\Delta p^{TN}$), độ tăng nhiệt độ sôi ($\Delta t_s^{TN}$), độ giảm nhiệt độ đông đặc ($\Delta t_{đđ}^{TN}$), áp suất thẩm thấu ($\pi^{TN}$) của dung dịch xác định được bằng thực nghiệm luôn luôn lớn hơn các giá trị lí thuyết ($\Delta p^{LT}$), ($\Delta t_s^{LT}$), ($\Delta t_{đđ}^{LT}$), ($\pi^{LT}$) tính theo các biểu thức (6.12, 6.13, 6.14, 6.15) của định luật Raun, Van-Hốp. Thí dụ : Bằng thí nghiệm đo được độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa 0,1 mol KBr trong 1 kg

nước là 0,338 °C tăng 1,82 lần so với giá trị $\Delta t_{dd}$ tính theo phương trình (6.14). Vì độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch là một tính chất nồng độ của dung dịch, nó phụ thuộc vào số tiểu phân có mặt trong dung dịch, nên thực nghiệm trên chứng tỏ rằng số lượng các tiểu phân có mặt trong dung dịch KBr đó bằng $1,82 . 0,1 . 6,022 . 10^{23}$, nghĩa là lớn gấp 1,82 lần số tiểu phân có trong dung dịch nếu cho rằng 0,1 mol KBr hoà tan thành $0,1.6,022.10^{23}$ phân tử KBr.

Năm 1880, Van- Hốp đã tìm thấy rằng đối với dung dịch muối, axit, bazơ phải đưa thêm hệ số i (ngày nay gọi là hệ số Van- Hốp) vào phương trình biểu diễn các " tính chất nồng độ " của dung dịch để cho nó phù hợp với thực nghiệm :

$$\Delta p = i . \frac{n_A}{n_B} . P_A^o \tag{6.19}$$

Năm 1887, *Thuyết điện li* của Arê-ni-uyt ra đời đã lí giải đúng đắn các dữ kiện thực nghiệm trên.Theo thuyết Arê-ni-uyt, khi tan trong nước, các axit, bazơ và muối phân li thành các tiểu phân mang điện (các ion), nên chúng được gọi là *chất điện li* , sự phân li thành ion được gọi là *sự điện li* hoặc *sự ion hoá*. Sự điện li đã làm cho số tiểu phân của chất tan trong dung dịch tăng lên. Do đó phải đưa hệ số i vào biểu thức liên quan đến tính chất nồng độ của dung dịch của chúng.

$$\Delta t_s = i . K_s . C_m \tag{6.20}$$

$$\Delta t_{dd} = i . K_l . C_m \tag{6.21}$$

$$\pi = i. C_M . R.T \tag{6.22}$$

Hệ số Van-Hốp i có thể xác định dễ dàng bằng thực nghiệm. Nó chính bằng tỉ số giữa các giá trị $\Delta p$, $\Delta t_s$, $\Delta t_{dd}$, $\pi$ đo được từ thí nghiệm và giá trị lí thuyết tính theo các phương trình của định luật Raun, Van - Hốp :

$$i = \frac{\Delta p^{TN}}{\Delta p^{LT}} = \frac{\Delta t_s^{TN}}{\Delta t_s^{LT}} = \frac{\Delta t_{dd}^{TN}}{\Delta t_{dd}^{LT}} = \frac{\pi^{TN}}{\pi^{LT}} \tag{6.23}$$

Kết quả thực nghiệm cho thấy đối với các dung dịch loãng của các chất điện li mạnh (xem mục 6.6.4) thì i bằng đúng số ion mà " 1 phân tử " chất tan phân li ra. Chẳng hạn, đối với NaCl, i = 2, đối với $BaCl_2$,i = 3. Còn đối với các chất tan không điện li như các chất hữu cơ thì i = 1. Khi nồng độ dung dịch tăng lên thì giá trị i sai lệch đi so với số ion có trong " một phân tử ". Chẳng hạn, ở dung dịch 0,1 mol KBr dẫn ra ở trên, hệ số i bằng 1,82 chứ không phải bằng 2. (Bảng 6.8 chỉ ra các giá trị i của một số dung dịch muối có nồng độ

khác nhau được xác định dựa vào phương pháp nghiệm lạnh). Sở dĩ có sự sai lệch đó là do khi nồng độ dung dịch tăng, lực hút giữa các ion tăng lên làm giảm hoạt độ của chúng (hệ số hoạt độ nhỏ hơn 1) (xem mục 6.6.4).

***Bảng 6.8* .Giá trị của hệ số Van-Hốp i đối với dung dịch chất điện li mạnh**

| Nồng độ của dung dịch $C_m$ (mol / l) | Hệ số Van Hop i | | |
|---|---|---|---|
| | NaCl | $MgSO_4$ | $K_2SO_4$ |
| 0,1 | 1,87 | 1,21 | 2,39 |
| 0,01 | 1,94 | 1,53 | 2,69 |
| 0,001 | 1,97 (dần tới 2) | 1,82 (dần tới 2) | 2,84 (dần tới 3) |

## 6.6.2. SỰ PHÂN LI CỦA CÁC CHẤT TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

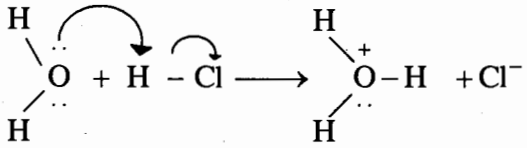
Đa số các muối như NaCl, KCl, KBr, $MgBr_2$..., các bazơ mạnh như KOH, NaOH ngay ở trạng thái rắn đã cấu tạo từ các anion và cation. Sự hoà tan chúng vào nước chỉ là sự chuyển các ion từ mạng tinh thể vào dung dịch. Trong dung dịch muối tan không có các phân tử muối mà chỉ có các ion (được sonvat hoá). Hình 6.21 mô tả sự hoà tan NaCl vào nước. Các ion $Na^+$ ở trên bề mặt tinh thể bị hút bởi đầu âm của phân tử nước (phân tử $H_2O$ được coi như một lưỡng cực mà đầu âm là oxi, đầu dương là hiđro), còn các ion $Cl^-$ thì bị hút bởi đầu dương của phân tử nước. Kết quả là các phân tử nước bao quanh các ion tạo ra lớp vỏ hiđrat và lực liên kết giữa các ion trong tinh thể yếu đi đến mức năng lượng chuyển động của các phân tử ở trong dung dịch cũng đủ làm cho các ion hiđrat hóa tách rời khỏi nhau và đi vào dung dịch (hình 6.21a) :

$$NaCl_{(r)} + (n + m)\, H_2O \longrightarrow Na^+(H_2O)_n + Cl^-(H_2O)_m$$

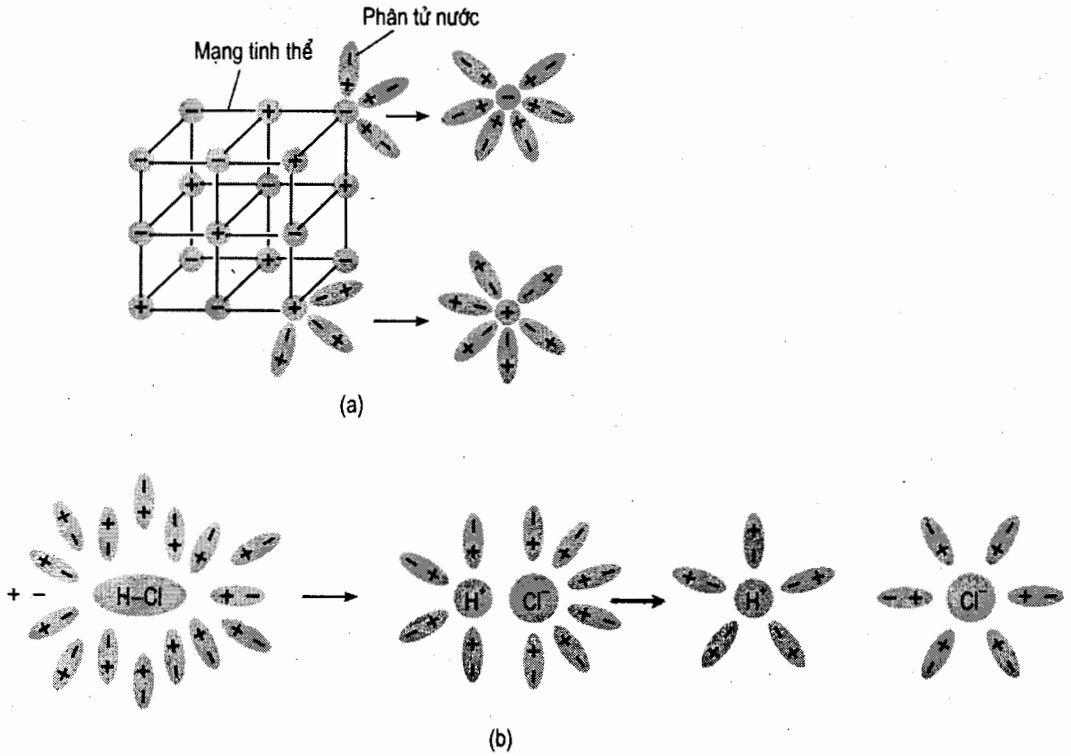
Nhiều hợp chất cộng hóa trị phân cực mạnh, phần lớn thuộc loại axit mạnh như $HNO_3$, HCl, HBr, HI, $HClO_4$ ... , là các chất điện li mạnh. Trong dung dịch nước chúng phân li hoàn toàn thành các ion nhưng sự phân li diễn ra qua nhiều giai đoạn. Thí dụ, khi hòa tan khí hiđro clorua vào nước giai đoạn đầu là sự hiđrat hóa phân tử HCl phân cực bởi các phân tử nước. Tiếp theo là giai đoạn chuyển liên kết H – Cl phân cực thành liên kết ion và phân li thành các ion hiđrat hoá trong dung dịch (hình 6.21b). Quá trình phân li của HCl trong nước được biểu thị theo sơ đồ sau :

$$HCl + (n + m)\, H_2O \longrightarrow HCl(H_2O)_{n+m} \longrightarrow H^+(H_2O)_n + Cl^-(H_2O)_m$$

Sự dịch chuyển electron trong quá trình phân li của HCl trong nước được biểu diễn như sau :



Ion $H_3O^+$ sinh ra lại bị hiđrat hoá tiếp thành $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ ... (xem mục 6.3.2).




**Hình 6.21**. a) Sự điện li của hợp chất ion

Như vậy đa số các muối, các bazơ mạnh, các axit mạnh đều là chất điện li mạnh. Chúng *phân li hoàn toàn (100%) trong nước*. Chẳng hạn, 1 mol NaOH cho 2 mol ion, 1 mol $MgBr_2$ cho 3 mol ion trong dung dịch nước... Cần lưu ý rằng các hợp chất ion thì phân li hoàn toàn trong dung dịch nước dù dung dịch đậm đặc hay dung dịch loãng.

Nhiều hợp chất cộng hóa trị phân cực yếu là các chất điện li yếu. Chúng chỉ tạo ra rất ít ion so với tổng số phân tử đã hoà tan trong dung dịch. Sự điện li của chúng trong nước sẽ đạt tới một cân bằng động mà tại đó chỉ có một số ít phân tử phân li thành các ion. Chẳng hạn trong dung dịch nước của axit axetic 1M ở 25 °C cứ 1000 phân tử $CH_3COOH$ chỉ có 4 phân tử phân li thành ion :

$$CH_3COOH + (n+m)\,H_2O \rightleftharpoons H^+(H_2O)_n + CH_3COO^-(H_2O)_m$$

Như vậy, *chất điện li yếu chỉ phân li một phần trong nước*. Trong dung dịch của chúng có chứa cả các phân tử trung hòa và các ion hiđrat hóa. Tuyệt đại đa số các axit hữu cơ, bazơ hữu cơ, một số axit vô cơ yếu như $H_2S$, HCN, $H_3PO_4$, ... , một số bazơ yếu như $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, AgOH, $NH_3$, ... , một số muối của kim loại yếu như $HgCl_2$, $BeCl_2$, $Fe(SCN)_3$ ... là các chất điện li yếu.

Tuy trong nước, các ion tồn tại ở dạng hiđrat hóa, nhưng số phân tử dung môi n và m ở các ion hiđrat thường phụ thuộc vào nhiều yếu tố nên khó xác định chính xác (riêng trường hợp phân li của các phân tử axit, giá trị của n thoạt đầu là 1 tức là tạo ra ion $H_3O^+$, ion này lại bị hiđrat hoá, trong dung dịch). Vì vậy trong phương trình phân li người ta không chỉ rõ số phân tử nước, chẳng hạn :

$$NaCl_{(r)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Đôi khi để đơn giản người ta chỉ viết công thức của ion. Thí dụ :

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

### 6.6.3. ĐỘ ĐIỆN LI. HẰNG SỐ ĐIỆN LI

*a) Độ điện li*

Để đặc trưng cho mức độ điện li của một chất trong dung dịch người ta sử dụng ***độ điện li α.***

*Độ điện li α là tỉ số giữa số phân tử bị phân li trên tổng số phân tử đã hòa tan.* Độ điện li được biểu diễn bởi số thập phân hoặc quy ra %. Thí dụ : ở 25 °C, trong dung dịch axit axetic, cứ 1000 phân tử $CH_3COOH$ có 4 phân tử phân li thành ion. Độ điện li $\alpha = 4 : 1000 = 0{,}004$ tức 0,4%.

Độ điện li phụ thuộc vào bản chất của chất điện li, bản chất của dung môi, nồng độ và nhiệt độ. Bảng 6.9 dẫn ra giá trị độ điện li của một số chất điện li yếu.

***Bảng 6.9.* Độ điện li của một số chất trong nước ở 25 °C**

| Chất điện li | Nồng độ (mol/l) | Độ điện li (%) |
|---|---|---|
| $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$ | 0,03 | 24 |
| $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$ | 0,1 | 8,1 |
| $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$ | 0,1 | 7,7 |
| $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$ | 0,1 | 1,32 |
| $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ | 0,1 | 1,26 |
| $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$ | 0,05 | 0,21 |

Có thể xác định độ điện li α của một chất dựa vào hệ số Van Hop i bởi vì chúng liên quan với nhau.

Thí dụ, hoà tan m phân tử chất tan vào nước. Độ điện li của chất là α thì số phân tử phân li là αm và số phân tử không phân li là m(1 – α). Nếu mỗi phân tử phân li ra x ion thì tổng số ion có trong dung dịch là x.α.m. Vì hệ số Van-Hốp i bằng tỉ số của số tiểu phân có mặt trong dung dịch (phân tử không phân li và ion) trên tổng số phân tử hoà tan nên ta có :

$$i = \frac{m(1-\alpha) + x\alpha m}{m} = \frac{m(1-\alpha+x\alpha)}{m} = 1 - \alpha + x\alpha$$

Suy ra :
$$\alpha = \frac{i-1}{x-1} \qquad (6.24)$$

Biểu thức 6.24 biểu diễn mối liên hệ giữa độ điện li α và hệ số Van-Hốp i. Có thể xác định i dễ dàng dựa vào việc đo áp suất hơi bão hòa, nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc hoặc áp suất thẩm thấu của dung dịch. Thay giá trị của i và x vào (6.24) sẽ tính được độ điện li α của hợp chất. Độ điện li α còn có thể được xác định dựa vào các dữ kiện quang phổ.

Như đã biết, các chất điện li mạnh phân li hoàn toàn, vì vậy, đối với chúng α = 100%. Tuy nhiên, độ điện li của chúng xác định được bằng thực nghiệm lại luôn luôn nhỏ hơn 100%. Người ta gọi đó là độ *điện li biểu kiến*. Thí dụ, sự nghiên cứu phổ khuếch tán tổ hợp dung dịch nước của axit nitric cho phép xác định được giá trị độ điện li biểu kiến của nó ở các nồng độ 0,1N, 1,0N, 10N và 14N lần lượt là 99,7 ; 97,8 ; 42,0 và 16,0%.

*b) Hằng số điện li*

Quá trình phân li của chất điện li yếu là quá trình thuận nghịch. Có thể áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào quá trình phân li của chất điện li yếu AB như sau :

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

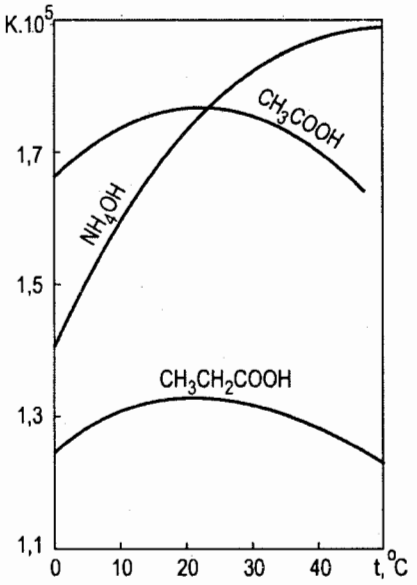
và
$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \qquad (6.25)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng phân li trên được gọi là ***hằng số điện li***. Trong trường hợp nồng độ ban đầu của chất điện li lớn thì cần phải dùng hoạt độ của các tiểu phân thay cho nồng độ trong biểu thức 6.2 5 (xem mục 6.6.4).

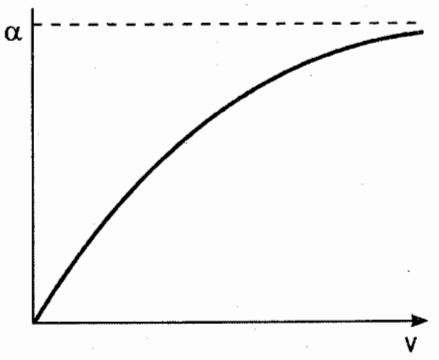
Hằng số điện li K càng lớn, nghĩa là nồng độ cation và anion tạo ra trong dung dịch càng lớn, chất điện li càng mạnh. Hằng số điện li liên hệ với biến thiên năng lượng Gip của quá trình phân li như sau :

$$\Delta G^o = -RT\ln K$$

Hằng số điện li phụ thuộc vào bản chất của chất điện li và nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ. Sự tăng nhiệt độ gây ra ảnh hưởng không giống nhau đến hằng số điện li của các chất điện li khác nhau (hình 6.22). Đối với một số chất, chẳng hạn như $CH_3COOH$, $CH_3CH_2COOH$, khi nhiệt độ tăng, hằng số điện li đi qua một cực đại.




**Hình 6.22.** Sự phụ thuộc của hằng số điện li của một vài chất điện li yếu trong dung dịch nước vào nhiệt độ




**Hình 6.23.** Sự phụ thuộc của độ điện li vào sự pha loãng dung dịch.

Hằng số điện li có thể dùng để đặc trưng cho độ mạnh của chất điện li. Chẳng hạn, axit $HNO_2$ (có hằng số điện li là $7{,}2.10^{-4}$ ở 25 °C) là chất điện li mạnh hơn axit HCN (có hằng số điện li là $7{,}2.10^{-10}$). Đối với axit, bazơ nhiều nấc hoặc muối của axit nhiều nấc, có thể viết quá trình phân li theo nhiều nấc. Thí dụ, đối với axit $H_3PO_4$ :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}6 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}$$

Có thể xác định hằng số điện li dựa vào độ điện li α hoặc dựa vào các dữ kiện nhiệt động học hoặc thu được nhờ thực nghiệm.

*c) Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến độ điện li của các chất điện li*

Quá trình điện li là quá trình thuận nghịch. Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, tốc độ của quá trình phân li bằng tốc độ của quá trình phân tử hoá. Vì vậy, nếu pha loãng dung dịch,

làm cho nồng độ của dung dịch giảm xuống, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều phân li, dẫn đến độ điện li của chất tăng lên (hình 6.23). Ngược lại, nếu làm tăng nồng độ của dung dịch thì độ điện li giảm xuống. Thí dụ :

| Nồng độ $CH_3COOH$ (mol/l) | 1 | 0,1 | 0,01 | 0,001 | 0,0001 | 0,00001 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Độ điện li $\alpha$ (%),25 $^oC$ | 0,4 | 1,3 | 4,3 | 12,4 | 34,0 | 71,1 |

Sự pha loãng dung dịch ảnh hưởng không giống nhau đến mức độ điện li của các chất điện li mạnh và các chất điện li yếu. Chẳng hạn, đối với chất điện li yếu AB, nếu nồng độ ban đầu là C (mol/l) và độ điện li là $\alpha$ thì có thể viết cân bằng :

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

Nồng độ cân bằng (mol/l) $C(1-\alpha)$ $C\alpha$ $C\alpha$

Thay các nồng độ vào phương trình (6.25) ta được :

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \qquad (6.26)$$

Nếu AB là chất điện li yếu và $\alpha << 1$ thì $1-\alpha \approx 1$ nên phương trình (6.26) trở thành (6.27) :

$$K = C\alpha^2 \text{ hay } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \qquad (6.27)$$

Gọi V là thể tích (lít) chứa 1 mol chất tan thì $V = \frac{1}{C}$ . Khi đó :

$$\alpha = \sqrt{K.V} \qquad (6.28)$$

Các phương trình (6.26), (6.27) và (6.28) là biểu thức toán học của định luật pha loãng do Otvan (Oswald W.) tìm ra năm 1888. Theo định luật đó, đối với chất điện li yếu, ở nhiệt độ nhất định, khi pha loãng dung dịch, hằng số điện li không thay đổi nhưng độ điện li tăng lên.

Cần chú ý rằng sự pha loãng không biến chất điện li yếu thành chất điện li mạnh được vì khi pha loãng $\alpha$ tăng nhưng C lại giảm nhanh hơn nên nồng độ của các ion ($C_\alpha$) bị giảm.

Các chất điện li mạnh không tuân theo định luật tác dụng khối lượng, tuy vậy ở nhiệt độ nhất định, khi pha loãng dung dịch, độ điện li biểu kiến cũng tăng. Thí dụ :

| Nồng độ KCl (mol/l) | 0,100 | 0,010 | 0,001 |
|---|---|---|---|
| Độ điện li $\alpha$ (%), 25 $^oC$ | 86,4 | 94,3 | 98,0 |

## 6.6.4. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI MẠNH

Ở các mục trên chúng ta đã thấy rằng, độ điện li α của một chất điện li mạnh xác định được bằng phương pháp đo độ dẫn điện hoặc dựa vào hệ số Van-Hốp i luôn luôn nhỏ hơn 1, mặc dù chất điện li mạnh phân li hoàn toàn trong nước và α tính theo lí thuyết phải bằng 1. Hơn nữa khi nồng độ dung dịch tăng thì giá trị i giảm (xem mục 6.6.3c).

Trước kia, các hiện tượng đó được giải thích là do chất điện li mạnh chỉ phân li hoàn toàn trong dung dịch loãng. Ngày nay, chúng ta đều biết rằng nhiều chất điện li mạnh, chẳng hạn như các muối đã hoàn toàn ở trạng thái ion ngay cả khi chúng ở thể rắn. Trong dung dịch nước, chất điện li mạnh phân li hoàn toàn thành các ion. Các hiện tượng nêu trên được giải thích theo cách khác, hoàn toàn đơn giản như sau : Trong dung dịch chất điện li yếu, nồng độ ion rất nhỏ, chúng ở xa nhau nên lực tương tác tĩnh điện giữa chúng là không đáng kể. Trong dung dịch chất điện li mạnh, nồng độ các ion lớn hơn nhiều, chúng ở gần nhau hơn, lực tương tác tĩnh điện là rất đáng kể. Các ion trái dấu hút lẫn nhau, lực hút tương hỗ đó sẽ tăng lên khi các ion càng ở gần nhau, tức là trong các dung dịch càng đặc, mỗi ion bị vây quanh bởi một "khí quyển" các ion trái dấu làm cho nó không còn linh động như ở trong dung dịch vô cùng loãng.

Chính vì lí do trên các ion khó chuyển động về phía các điện cực, do đó mà độ dẫn điện giảm đi. Dung dịch càng đặc, ion càng mang điện tích lớn thì sự giảm độ dẫn điện cũng càng lớn.

Ở lớp trên cùng của dung dịch, khí quyển ion bị khuyết ở phía mặt thoáng, vì thế mà mật độ ion ở lớp bề mặt dung dịch bé hơn so với ở trong lòng dung dịch, làm cho độ giảm áp suất hơi đo được qua thực nghiệm nhỏ hơn giá trị tính theo chất điện li mạnh phân li hoàn toàn. Do độ giảm áp suất hơi của dung dịch nhỏ đi, dẫn đến độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch cũng nhỏ đi. Ngoài ra, cũng do mỗi ion bị vây quanh bởi các ion trái dấu làm cho nó khó chuyển động hơn, dẫn đến mật độ ion ở chỗ dung dịch sát với màng bán thẩm nhỏ đi nên áp suất thẩm thấu đo được với dung dịch chất điện li mạnh cũng nhỏ đi so với giá trị tính theo chất phân li hoàn toàn. Các "tính chất nồng độ " của dung dịch đều nhỏ đi, dẫn đến hệ số Van-Hốp i xác định được cũng nhỏ đi, làm cho độ điện li α tính theo (6.24) luôn nhỏ hơn 1.

Từ các điều nêu trên ta thấy đối với dung dịch chất điện li mạnh, các " tính chất nồng độ " của dung dịch đều bị giảm đi và dường như nồng độ của các ion trong dung dịch bị nhỏ đi so với nồng độ của chúng tính theo sự phân li hoàn toàn. Vì vậy, khi xem xét dung dịch của chất điện li mạnh, người ta phải chú ý đến hai đại lượng : ***hoạt độ*** và ***hệ số hoạt độ***. *Hoạt độ a* là nồng độ hữu hiệu của các ion trong dung dịch. *Hệ số hoạt độ* γ là tỉ lệ giữa hoạt độ a và nồng độ C của ion tính theo sự phân li hoàn toàn :

$$\gamma = \frac{a}{C} \text{ hay } a = \gamma . C \qquad (6.29)$$

Hoạt độ và hệ số hoạt độ có thể xác định bằng thực nghiệm và được tập hợp thành các bảng số liệu cho từng hệ ở những nhiệt độ nhất định. Hệ số hoạt độ của các chất điện li mạnh luôn nhỏ hơn 1 ($a < C$) và dần tới 1 khi dung dịch càng loãng. Đối với các ion khác nhau dù có cùng nồng độ thì nói chung hệ số hoạt độ là khác nhau. Tuy nhiên sự khác nhau là không lớn, đối với nhiều ion, hệ số hoạt độ thường vào khoảng 0,9 trong dung dịch 0,1M, vào khoảng 0,7 trong dung dịch 0,2M. Chẳng hạn, đối với dung dịch NaCl 0,0992M ở 25 °C thì $\gamma = 0,782$.

Như vậy, hệ số hoạt độ phụ thuộc bản chất ion, nồng độ và nhiệt độ của dung dịch. Nó đặc trưng cho mức độ tương tác giữa các ion trong dung dịch. Đối với chất điện li yếu, trong dung dịch loãng, tương tác của các ion rất yếu, hệ số hoạt độ bằng 1, hoạt độ bằng nồng độ dung dịch. Trong dung dịch đặc, tương tác của các ion mạnh hơn, hệ số hoạt độ nhỏ hơn 1, hoạt độ bé hơn nồng độ.

Chính vì vậy, các biểu thức của định luật tác dụng khối lượng chỉ áp dụng đúng cho dung dịch loãng của chất điện li yếu. Còn đối với dung dịch của chất điện li mạnh hoặc dung dịch đậm đặc của chất điện li yếu, trong các biểu thức của định luật tác dụng khối lượng phải thay nồng độ bằng hoạt độ của ion trong dung dịch. Chẳng hạn, đối với chất điện li yếu AB, trong dung dịch đậm đặc, biểu thức của hằng số cân bằng của quá trình phân li được viết như sau :

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-; \qquad K = \frac{a_{A^+} . a_{B^-}}{a_{AB}} \qquad (6.30)$$

Tuy nhiên, cần lưu ý rằng : hệ số hoạt độ và hoạt độ chỉ dùng trong các nghiên cứu lí thuyết hoặc trong các biểu thức toán học chính xác của hóa học hoặc khi dung dịch khá đậm đặc. Trong đa số các bài toán, người ta thường chấp nhận những sự gần đúng sau : Đối với chất lỏng và chất rắn nguyên chất hoạt độ bằng 1 ; đối với dung dịch loãng hoạt độ chất tan được coi bằng nồng độ mol/l còn hoạt độ của dung môi coi như bằng 1.Đối với dung dịch lỏng-lỏng thì hoạt độ mỗi chất bằng phân số mol của nó.

## 6.7. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI ÍT TAN

### 6.7.1.TÍCH SỐ TAN

Ở mục 6.4.4 ta thấy : độ tan của các chất rắn có cấu trúc mạng tinh thể ion trong dung môi nước là rất khác nhau và không tuân theo một quy tắc định trước nào cả, bởi vì có quá nhiều yếu tố ảnh hưởng đến nó, như năng lượng mạng lưới tinh thể, nhiệt hiđrat hoá của

ion, entropi chuyển pha, entropi hiđrat hoá ... Vì vậy, để biết tính tan của muối hoặc hiđroxit, người ta sử dụng bảng tổng kết sau dựa trên những quan sát thực nghiệm :

– Tất cả các muối sunfat đều tan trừ $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, còn $CaSO_4$, $Ag_2SO_4$ thì tan vừa phải.

– Tất cả các muối nitrit, nitrat đều tan, riêng $AgNO_2$ tan vừa phải.

– Tất cả các muối clorua, bromua, iođua đều tan, trừ muối của các ion $Ag^+$, $Hg_2^{2+}$, $Pb^{2+}$ và CuCl, $HgI_2$, $BiI_3$, $SnI_4$, riêng $HgBr_2$ tan vừa phải.

– Tất cả các muối sunfua đều coi như không tan, trừ sunfua của các kim loại kiềm và amoni sunfua, $(NH_4)_2S$.

– Tất cả các muối axetat đều tan, riêng $Ag(CH_3COO)$, $Cr(CH_3COO)_2$, $Hg_2(CH_3COO)_2$ tan không đáng kể, còn $Bi(CH_3COO)_3$ khi tan trong nước tạo thành hợp chất $BiO(CH_3COO)$ hầu như không tan.

– Tất cả các muối clorat, peclorat, pemanganat đều tan, trừ $KClO_4$, $NH_4ClO_4$ tan vừa phải.

– Tất cả các muối cacbonat, photphat, oxalat, xianua đều không tan, trừ muối của amoni và các kim loại kiềm.

– Tất cả các hiđroxit đều coi như không tan, trừ hiđroxit của kim loại kiềm, $NH_4^+$, $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$, riêng $Ca(OH)_2$ tan không đáng kể.

Những phương pháp phân tích tinh vi cho thấy rằng ngay cả đối với những chất mà ta nói là không tan thực ra cũng có tan một chút rất ít, tức là không có chất nào là hoàn toàn không tan trong nước. Bất kì chất điện li ít tan nào cũng hình thành dung dịch bão hoà, ở đó, giữa chất rắn còn lại không tan nằm cân bằng động với ion trong dung dịch.

Thí dụ : Cân bằng giữa canxi sunfat rắn với các ion của nó trong dung dịch :

$$CaSO_{4\,(r)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

Sở dĩ ở cân bằng trên $CaSO_4$ viết ở dạng rắn là vì độ tan của $CaSO_4$ ở trong nước khá nhỏ, dung dịch bão hoà của nó có nồng độ bé nên $CaSO_4$ đã tan là phân li hoàn toàn (trong dung dịch không hề có phân tử $CaSO_4$).

Đối với chất điện li ít tan có công thức tổng quát là $M_xA_y$ có cân bằng sau :

$$M_xA_{y\,(r)} \rightleftharpoons xM^{y+} + yA^{x-}$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho hệ cân bằng dị thể (hoạt độ của $M_xA_{y(r)}$ coi là 1 và gọi hằng số cân bằng là **tích số tan** của $M_xA_y$ , kí hiệu là $T_{M_xA_y}$ thì viết được :

$$T_{M_xA_y} = [M^{y+}]^x[A^{x-}]^y \qquad (6.31)$$

Vì hoạt độ của chất rắn bằng 1 nên nó không xuất hiện ở biểu thức của tích số tan. Như vậy, tích số tan của một chất điện li ít tan là tích nồng độ các ion của nó trong dung dịch bão hoà ở một nhiệt độ nhất định.

Tích số tan của một chất phụ thuộc vào bản chất của chất tan, bản chất dung môi và nhiệt độ. Tích số tan của một số hợp chất tiêu biểu được đưa ra ở bảng 6.10.

***Bảng 6.10.* Tích số tan, T của một số hợp chất ít tan trong nước ở 25 °C**

| Hợp chất | T | Hợp chất | T |
|---|---|---|---|
| $CaSO_4$ | $2{,}5.10^{-5}$ | $MgCO_3$ | $1.10^{-5}$ |
| $BaSO_4$ | $1{,}7.10^{-10}$ | $CaCO_3$ | $3{,}84.10^{-9}$ |
| $PbSO_4$ | $2{,}2.10^{-8}$ | $BaCO_3$ | $2{,}0.10^{-9}$ |
| PbS | $1{,}0.10^{-28}$ | $SrCO_3$ | $5{,}2.10^{-10}$ |
| AgCl | $1{,}8.10^{-10}$ | $Ba(OH)_2$ | $1{,}3.10^{-2}$ |
| AgBr | $4{,}9.10^{-13}$ | $Sr(OH)_2$ | $6{,}4.10^{-3}$ |
| AgI | $8{,}3.10^{-17}$ | $Ca(OH)_2$ | $4{,}0.10^{-5}$ |
| AgCN | $2{,}3.10^{-16}$ | $Ag_2O$ | $2{,}0.10^{-8}$ |
| $Ag_2CrO_4$ | $2{,}5.10^{-12}$ | BiO(OH) | $1{,}0.10^{-12}$ |

Từ bảng 6.10 cho thấy tích số tan của các chất biến đổi rất rộng. Ở những điều kiện như nhau, chất có tích số tan càng bé thì càng ít tan. Thí dụ từ $MgCO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow BaCO_3 \rightarrow SrCO_3$, tích số tan giảm dần, nghĩa là độ tan của chúng cũng giảm dần theo dãy đó.

Tích số tan và độ tan đều đặc trưng định lượng cho khả năng hoà tan của một chất. Tích số tan chỉ phản ánh độ tan của chất trong dung dịch bão hoà ở nhiệt độ đã cho. Còn độ tan trực tiếp nói lên lượng chất tan có mặt trong dung dịch bão hoà ở nhiệt độ đó. Thật vậy, từ biểu thức (6.31) ta thấy : đối với muối kiểu AB thì tích số tan bằng bình phương của độ tan. Còn đối với muối kiểu $AB_2$ hoặc $A_2B$ ... thì trong biểu thức tính tích số tan, nồng độ của từng ion được nâng lên luỹ thừa tương ứng. Do đó, khi so sánh tích số tan của các muối cùng kiểu thì mới có được thông tin về độ tan tương đối của chúng (xem thí dụ 2 dưới đây).

Khi biết độ tan của một chất có thể tính được tích số tan của nó.

*Thí dụ 1*: Ở 25 °C, độ tan của $PbSO_4$ trong nước là $4,25.10^{-3}$ g/100 ml nước.Hãy tính tích số tan của $PbSO_4$ ở nhiệt độ đó.

*Giải :* Chuyển độ tan của $PbSO_4$ ra (mol/l), biết $M_{PbSO_4} = 303,3$ g/mol. Ta có :

$$S = \frac{4,25.10^{-3}.10^3}{100.303,3} = 1,40.10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$PbSO_{4(r)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(dd)} + SO^{2-}_{4(dd)}$$

Theo công thức 6.31 ta có :

$$T = [Pb^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = S^2 = (1,4.10^{-4})^2 = 1,96.10^{-8}$$

Sử dụng tích số tan rất có lợi : có thể tính được độ tan của một chất trong dung dịch của nó hoặc dung dịch có mặt ion đồng dạng, có mặt axit hoặc bazơ; có thể trả lời được câu hỏi " Chất nào sẽ kết tủa trước trong phản ứng với cation hoặc anion khác và có thể tiên đoán được điều kiện cần để hoà tan hoặc kết tủa một chất điện li ít tan (mục 6.5.2 ; 6.5.3).

*Thí dụ 2 :* Ở 25 °C tích số tan của $BaCrO_4$ là $1,2.10^{-10}$, của $Ag_2CrO_4$ là $2,5.10^{-12}$.

a) Hỏi muối nào tan trong nước nhiều hơn ?

b) Hỏi muối nào tan nhiều hơn trong dung dịch nước chứa $CrO_4^{2-}$ 0,1M ?

c) So sánh độ tan của các muối trong hai dung dịch trên. Giải thích.

*Giải :*

a) Tính độ tan của $BaCrO_4$ trong nước.

Gọi độ tan của $BaCrO_4$ là $S_a$ (mol/l). Từ cân bằng :

$$BaCrO_{4\,(r)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(dd)} + CrO^{2-}_{4\,(dd)}$$

$T = [Ba^{2+}]\,[CrO_4^{2-}] = (S_a)^2$, suy ra $S_a = \sqrt{T}$

$$S_a = \sqrt{1,2.10^{-10}} = 1,1.10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

Tính độ tan của $Ag_2CrO_4$ trong nước :

Gọi độ tan của $Ag_2CrO_4$ là $S_b$ (mol/l). Từ cân bằng :

$$Ag_2CrO_{4\,(r)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(dd)} + CrO_4^{2-}{}_{(dd)}$$

Ta viết được : $T = [Ag^{2+}]^2[CrO_4^{2-}] = (2S_b)^2(S_b) = 4S_b^3$

$$S_b = \sqrt[3]{\frac{T}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,5.10^{-12}}{4}} = \sqrt[3]{0,6.10^{-12}} = 0,85.10^{-4}\ (mol/l) = 8,5.10^{-5}\ (mol/l)$$

Vậy, trong nước, $Ag_2CrO_4$ tan nhiều hơn $BaCrO_4$ (gần 8 lần) .

b) Gọi độ tan của $BaCrO_4$ và của $Ag_2CrO_4$ trong dung dịch $CrO_4^{2-}$ 0,1M lần lượt là $S_a'$ và $S_b'$. Thì nồng độ của ion $Ba^{2+}$ trong dung dịch bằng $S_a'$ (mol/l) còn nồng độ của ion $Ag^+$ trong dung dịch bằng $2S_b'$ (mol/l).

$$T_{BaCrO_4} = [Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] = (S_a')(0,1 + S_a') = 1,2.10^{-10}.$$

Vì $S_a'$ rất nhỏ ($<1,1.10^{-5}$) nên $0,1 + S_a' \approx 0,1$, suy ra :

$$S_a' = 1,2.10^{-10} : 0,1 = 1,2.10^{-9}\ (mol/l).$$

$$T_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = ((2S_b')^2)(0,1 + S_b') = 2,5.10^{-12}.$$

Vì $S_b' < 8,5.10^{-5}$ nên $0,1 + S_b' \approx 0,1$

suy ra $S_b' = \sqrt{\frac{2,5.10^{-12}}{4.0,1}} = 2,5.10^{-6}\ (mol/l)$.

Như vậy, mặc dù tích số tan của $Ag_2CrO_4$ nhỏ hơn so với $BaCrO_4$ nhưng $Ag_2CrO_4$ lại tan nhiều hơn $BaCrO_4$ tới trên 2000 lần (trong dung dịch $CrO_4^{2-}$ 0,1 M).

c) So sánh độ tan của $BaCrO_4$ và của $Ag_2CrO_4$ trong hai dung dịch ta thấy độ tan của chúng đều giảm đi khi có mặt ion $CrO_4^{2-}$. Điều này là do khi có mặt *ion đồng dạng*, cân

bằng điện li của các chất điện li ít tan đã chuyển dịch về phía trái, phù hợp với nguyên lí Lơ Sa–tơ–lie.

Nồng độ tổng cộng của các ion đồng dạng hay không đồng dạng trong dung dịch cũng gây một hiệu ứng nhỏ đến độ tan do ảnh hưởng tương hỗ của các ion. Thí dụ, AgCl tan trong nước khi có mặt $KNO_3$ nhiều hơn một chút so với trong nước nguyên chất bởi vì hoạt độ giảm. Ảnh hưởng của các ion khác được gọi là *hiệu ứng muối*. Trong trường hợp một trong các ion do chất ít tan điện li ra lại phản ứng với nước thì độ tan của nó cũng tăng lên đáng kể.

*Thí dụ 3* : Hãy tính độ tan của PbS trong nước.

a) Không kể đến phản ứng của các ion với nước.

b) Có kể đến phản ứng của các ion với nước.

Cho biết $T_{PbS} = 1.10^{-28}$; $K_{b,S^{2-}} = 3.10^{-2}$; $K_{b,HS^-} = 1.10^{-7}$

*Giải*

Dựa vào cân bằng : $PbS_{(r)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{2-}$ $\quad T = 1.10^{-28}$

a) Tính độ tan của PbS trong nước khi không kể đến phản ứng của các ion với nước :

Gọi độ tan của PbS là S, viết được :

$[Pb^{2+}][S^{2-}] = S.S = 1.10^{-28}$ ; $S = 1.10^{-14}$ mol/l.

Vậy, độ tan của PbS trong nước là $1.10^{-14}$ mol/l.

b) Tính độ tan của PbS trong nước. Khi có kể đến phản ứng của các ion với nước.

Ion $S^{2-}$ và ion $HS^-$ là bazơ mạnh hơn nước, do đó trong dung dịch, các ion đó đều phản ứng với nước, ta viết được các cân bằng sau :

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \quad K_{b,S^{2-}} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = 3.10^{-2}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \quad K_{b,HS^-} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = 1.10^{-7}$$

Vì $S^{2-}$ tan vào dung dịch lại chuyển thành ion $HS^-$ và $H_2S$, do đó ta viết được :

$$S\ (mol/l) = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

Độ tan của PbS khá nhỏ, chỉ khoảng $10^{-10}$ đến $10^{-14}$ mol/l (xem câu a), nên lượng ion $OH^-$ sinh ra do hai phản ứng trên là rất nhỏ, còn nhỏ hơn lượng $OH^-$ do nước phân li ra. Do đó, nồng độ ion $OH^-$ trong dung dịch có thể được lấy bằng $1.10^{-7}$M.

Thay $[OH^-]$ vào hai biểu thức trên tính được tỉ số nồng độ $[HS^-]$ và $[S^{2-}]$ là :

$$K_{b,S^{2-}} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{[HS^-](1.10^{-7})}{[S^{2-}]} = 3.10^{-2} \text{ ; suy ra } \frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} = 3.10^5$$

tỉ số nồng độ của $[H_2S]$ và $[HS^-]$ là :

$$K_{b,HS^-} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = \frac{[H_2S](1.10^{-7})}{[HS^-]} = 1,0.10^{-7} \text{ ; Suy ra : } \frac{[H_2S]}{[HS^-]} = 1$$

Từ các tỉ số nồng độ trên, ta thấy rằng $[S^{2-}]$ có mặt trong dung dịch nhỏ hơn rất nhiều so với $[H_2S]$ và $[HS^-]$ nên có thể bỏ qua.

Như vậy, $S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \approx 0 + [HS^-] + [HS^-] \approx 2[HS^-]$.

Suy ra : $[HS^-] = \frac{S}{2}$.

Thay giá trị $[HS^-]$ vào biểu thức tỉ số nồng độ ta có :

$$\frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} = \frac{S/2}{[S^{2-}]} = 3.10^5 ; [S^{2-}] = \frac{S}{2.3.10^5} = 1,67.10^{-6}S$$

Thay $[S^{2-}] = 1,67.10^{-6}S$ và $[Pb^{2+}] = S$ vào biểu thức tích số tan của PbS ta được : $T = [Pb^{2+}][S^{2-}] = S.(1,67.10^{-6}S) = 1.10^{-28}$.

$S = 7,7.10^{-12}$ (mol/l)

Như vậy, khi xét đến phản ứng của các ion với nước, độ tan của PbS là $7,7.10^{-12}$ mol/l tức là tăng lên khoảng 770 lần so với trường hợp không xét đến phản ứng của các ion với nước.

## 6.7.2. TÍCH SỐ TAN VÀ SỰ KẾT TỦA

Tích số các nồng độ ion của một dung dịch không bão hoà hoặc chưa đạt tới cân bằng được gọi là *tích số ion*. Thí dụ $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ là tích số ion của bất kì dung dịch nào chứa

ion canxi và ion sunfat. Khi tích số ion bằng tích số tan thì dung dịch là bão hoà. Khi tích số ion nhỏ hơn tích số tan thì dung dịch chưa bão hoà. Nếu tích số ion lớn hơn tích số tan nghĩa là $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] > T_{CaSO_4}$ thì $CaSO_4$ sẽ kết tủa cho đến khi đạt được cân bằng tức là cho đến khi tích số ion bằng tích số tan :

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = T_{CaSO_4}.$$

*Thí dụ 1 :* Hãy cho biết những gì xảy ra khi thêm từ từ $Na_2CO_3$ rắn vào dung dịch chứa đồng thời ion $Ba^{2+}$ 0,1M và ion $Sr^{2+}$ 0,1M. Biết $T_{BaCO_3} = 2{,}0.10^{-9}$ ; $T_{SrCO_3} = 5{,}2.10^{-10}$.

*Giải* : Xét hai cân bằng sau

$BaCO_{3\,(r)} \rightleftharpoons Ba^{2+}\ CO_3^{2-}$ $\qquad$ $SrCO_{3\,(r)} \rightleftharpoons Sr^{2+}\ CO_3^{2-}$

$T_{BaCO_3} = 2{,}0.\ 10^{-9} = 0{,}1.\ [CO_3^{2-}]$ $\qquad$ $T_{SrCO_3} = 5{,}2.\ 10^{-10} = 0{,}1.\ [CO_3^{2-}]$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{2{,}0.10^{-9}}{0{,}1} = 2{,}0.10^{-8}\,(mol/l) \qquad [CO_3^{2-}] = 5{,}2.10^{-9}\,(mol/l)$$

Không có hiện tượng gì xảy ra khi $[CO_3^{2-}]$ trong dung dịch chưa đạt tới $5{,}2.10^{-9}$ mol/l. Khi $[CO_3^{2-}]$ đạt tới giá trị đó thì tích số ion $[Sr^{2+}][CO_3^{2-}]$ bằng tích số tan, do đó $SrCO_3$ bắt đầu kết tủa. Nó tiếp tục kết tủa khi $[CO_3^{2-}]$ tăng lên. Khi $[CO_3^{2-}]$ đạt tới $2{,}0.10^{-8}$ mol/l, tức là tích số ion $[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$ đạt tới tích số tan của $BaCO_3$ thì cả $BaCO_3$ cũng bắt đầu kết tủa.

Như vậy, khi thêm từ từ $Na_2CO_3$ rắn vào dung dịch chứa ion $Sr^{2+}$ và $Ba^{2+}$ có cùng nồng độ, lúc đầu chỉ có $SrCO_3$ kết tủa tách ra do $T_{SrCO_3} < T_{BaCO_3}$ . Sau đó, khi $[CO_3^{2-}]$ tăng lên thì cả $SrCO_3$ và $BaCO_3$ cùng kết tủa.

*Thí dụ 2* : Một dung dịch chứa $MgCl_2$ với nồng độ là 0,001M và $NH_4Cl$ với nồng độ 0,01M. Người ta thêm $NH_3$ vào đến nồng độ 0,01M. Hỏi khi đó $Mg(OH)_2$ có kết tủa không ?

Biết $K_b$ của $NH_3$ là $1{,}6.10^{-5}$ và $T_{Mg(OH)_2} = 7{,}1.10^{-12}$.

*Giải :* Xét các cân bằng sau :

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- ; \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}6.10^{-5}$$

$Mg(OH)_{2\,(r)} \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$ ; $T = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7{,}1.10^{-12}$

Vì $K_b$ của $NH_3$ nhỏ, sự điện li lại bị cản trở bởi ion đồng dạng $NH_4^+$ nên lượng $NH_4^+$ do $NH_3$ tạo thành là không đáng kể. Do đó, $NH_4^+$ được coi chỉ là của $NH_4Cl$ có sẵn trong dung dịch, tức là $[NH_4^+] = 0{,}01M$, còn nồng độ cân bằng của $NH_3$ cũng được coi là bằng 0,01 M. Thay các giá trị gần đúng đó vào biểu thức $K_b$ ta có :

$$K_b = \frac{(0{,}01).[OH^-]}{0{,}01} = 1{,}6.10^{-5}$$

Dùng giá trị $[OH^-]$ tính được tích số ion :

$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}001)(1{,}6.10^{-5})^2 = 3.10^{-13}\ M < T_{Mg(OH)_2}$

Tích số ion nhỏ hơn tích số tan nên $Mg(OH)_2$ không bị kết tủa. Tính toán tương tự sẽ thấy nếu không có mặt $NH_4Cl$ thì $Mg(OH)_2$ sẽ kết tủa.

### 6.7.3. TÍCH SỐ TAN VÀ SỰ HOÀ TAN CÁC KẾT TỦA HỢP CHẤT ION

Các hợp chất ion tan ít trong nước có thể được hoà tan vào dung dịch bằng một vài cách. Trong nhiều trường hợp, nồng độ của một hoặc cả hai ion được làm giảm đi bằng phản ứng hoá học sao cho tích số ion nhỏ hơn tích số tan. Đôi khi có thể dựa vào sự thay đổi độ tan theo nhiệt độ. Chẳng hạn, muốn hoà tan các kết tủa hiđroxit, cacbonat hoặc sunfua, người ta thường lựa chọn phương pháp hoá học làm cho tích số ion của chúng nhỏ hơn tích số tan.

Các anion hiđroxyl $OH^-$, cacbonat và sunfua $S^{2-}$ là các bazơ mạnh, chúng dễ dàng kết hợp với ion $H^+$ thành các axit liên hợp điện li yếu là $H_2O$, $HCO_3^-$, $H_2CO_3$, $HS^-$ và $H_2S$. Vì thế các kết tủa hiđroxit, cacbonat, sunfua được hoà tan bằng cách chế hoá với các axit mạnh như axit clohiđric hoặc axit nitric.

Thí dụ, như sunfua kim loại ít tan có tích số tan không quá nhỏ (như MnS, $T = 2{,}5.10^{-13}$ ; FeS, $T = 4{,}2.10^{-17}$; ZnS, $T = 2.10^{-24}$) dễ hoà tan trong axit clohiđric do hình thành $H_2S$ là chất điện li yếu ($K_{a,1} = 1.10^{-7}$, $K_{a,2} = 3.10^{-13}$) và bay hơi, làm cho $[S^{2-}]$ trong dung dịch giảm đi dẫn đến tích số ion của chúng nhỏ hơn tích số tan.

$$FeS_{(r)} + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2S\ (aq\ hoặc\ khí)$$

Có những sunfua khó tan được hoà tan bởi dung dịch axit clohiđric do chỗ cả ion kim loại lẫn ion sunfua đều chuyển thành chất điện li yếu làm cho tích số ion nhỏ hơn tích số tan. Thí dụ : $Sb_2S_{3\,(r)} + 6H^+ + 8Cl^- \longrightarrow 2[SbCl_4]^- + 3H_2S_{(aq)}$

$$SnS_{2\,(r)} + 4H^+ + 6Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-} + 2H_2S_{(aq)}$$

Chì sunfua PbS hầu như không tan trong nước ($T=1.10^{-28}$), tạo ra rất ít ion $S^{2-}$ nên chúng không bị hoà tan bởi dung dịch axit clohiđric. Người ta phải loại ion $S^{2-}$ nhờ phản ứng oxi hoá với axit nitric tạo thành lưu huỳnh.

$$3PbS_{(r)} + 8H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow 3Pb^{2+} + 3S_{(r)} + 2NO_{(k)} + 4H_2O_{(l)}$$

Thuỷ ngân sunfua HgS, khó tan nhất đến mức không tạo được $S^{2-}$ đủ cho phản ứng oxi hoá bởi $HNO_3$ xảy ra. Người ta phải dùng đến hỗn hợp HCl, $HNO_3$ tỉ lệ 3:1 về thể tích. Khi đó $Hg^{2+}$ chuyển thành ion phức $[HgCl_4]^{2-}$, còn $S^{2-}$ bị oxi hoá thành S.

*Thí dụ 1* : Cho 0,01 mol $Fe(OH)_3$ vào một lít nước. Hỏi cần phải thêm axit mạnh vào đến pH bằng bao nhiêu để hoà tan hoàn toàn khối lượng $Fe(OH)_3$ đó. Biết $T_{Fe(OH)_3} = 3.10^{-39}$.

*Giải :*

Xét cân bằng sau :

$$Fe(OH)_{3\,(r)} \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^- ; T = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3.10^{-39}$$

Khi $Fe(OH)_3$ vừa hoà tan hết thì tích số ion $[Fe^{3+}][OH^-]^3$ trong dung dịch cũng vừa bằng tích số tan. Theo đầu bài ta biết được $[Fe^{3+}]$ khi $Fe(OH)_3$ tan hết là 0,01 mol/l). Từ đó tính được nồng độ ion $[OH^-]$ trong dung dịch :

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{T}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3.10^{-39}}{0,01}} = 6,7.10^{-13}\ mol/l$$

Tính nồng độ $[H^+]$ trong dung dịch dựa vào tích số ion của nước $K_{H_2O}$ :

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{1,0.10^{-14}}{6,7.10^{-13}} = 1,49.10^{-2}\ mol/l.$$

$\rightarrow pH = -lg(1,49.10^{-2}) = -lg10^{-2} - lg1,49 = 2 - 0,17 = 1,83.$

Như vậy, phải thêm axit mạnh vào dung dịch đến pH = 1,83 thì 0,01 mol $Fe(OH)_3$ mới tan hoàn toàn (tức là $pH \leq 1,83$).

*Thí dụ 2.* Hãy xét xem liệu $ZnS_{(r)}$ có bị hoà tan trong $HNO_3$ do phản ứng oxi hoá - khử sau hay không ?

$$3ZnS_{(r)} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Zn^{2+} + 3S_{(r)} + 2NO_{(k)} + 4H_2O_{(l)}$$

Biết $\quad ZnS_{(r)} \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-} \qquad T = [Zn^{2+}][S^{2-}] = 2.10^{-24}$

$$H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad K_a = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 3.10^{-20}$$

$$3H_2S_{(aq)} + 2NO_3^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2NO_{(k)} + 4H_2O_{(l)} + 3S_{(r)}$$

$$K = \frac{[NO]^2}{[H_2S]^3[NO_3^-]^2[H^+]^2} = 1.10^{83}$$

*Giải :* Để có được phương trình cần khảo sát ta làm như sau :

$$3ZnS_{(r)} \rightleftharpoons 3Zn^{2+} + 3S^{2-} \qquad K = T^3$$

$$6H^+ + 3S^{2-} \rightleftharpoons 3H_2S_{(aq)} \qquad K = \frac{1}{K_a^3}$$

$$3H_2S_{(aq)} + 2NO_3^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2NO_{(k)} + 4H_2O_{(l)} + 3S_{(r)} \qquad K = 1.10^{83}$$

---

$$3ZnS_{(r)} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Zn^{2+} + 2NO(k) + 4H_2O_{(l)} + 3S_{(r)} \; ; \; K = T^3 \frac{1}{K_a^3} 1.10^{83}$$

$$K = \frac{(2.10^{-24})^3(1.10^{83})}{(3.10^{-20})^3} = 3.10^{70}$$

Vì hằng số cân bằng rất lớn nên ZnS (rắn) chắc chắn sẽ bị hoà tan.

## 6.8. CÂN BẰNG CỦA CÁC ION PHỨC

Ở mục này ta xét một loại cân bằng ion trong dung dịch nước khác với ở các mục trước. Đó là cân bằng có liên quan đến các ion phức. Các ion đơn giản như ion $Na^+$ hoặc ion $SO_4^{2-}$ gồm từ một hoặc một số nguyên tử liên kết với nhau theo đúng hoá trị của chúng. Còn **ion phức** thì thường gồm ion kim loại trung tâm liên kết cộng hoá trị với một

số lượng anion hoặc phân tử trung hoà lớn hơn so với hoá trị của nó. Các anion hoặc phân tử trung hoà đó được gọi là các **phối tử**. Các anion là phối tử như ion hiđroxyl, clorua, xianua ... Các phân tử trung hoà là phối tử như nước, cacbon oxit, amoniac ... Ion phức thường được ghi bởi dấu ngoặc vuông, phần ghi trong ngoặc vuông được gọi là cầu phối trí. Thí dụ trong ion phức $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $Cr^{3+}$ là ion trung tâm và sáu phân tử amoniac là những phối tử. Ion trung tâm $Cr^{3+}$ đã liên kết cộng hoá trị với sáu phân tử amoniac tạo ra ion phức có điện tích 3+. Các ion kim loại hiđrat hoá cũng là các ion phức. Ở đó, ion kim loại là ion trung tâm, còn các phân tử nước là các phối tử, thí dụ như các ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$...

Ở mục (7.12) chúng ta sẽ thấy, tất cả các ion phức đều là sản phẩm cộng Liuyt. Ion kim loại hoạt động như là axit Liuyt (chất nhận cặp electron), còn phối tử thì như bazơ Liuyt (chất cho cặp electron).

Hoá học phức chất là một lĩnh vực rộng lớn, ở mục này ta chỉ chú ý tới cân bằng tạo phức của các ion kim loại hiđrat hoá với các phối tử khác nước.

### 6.8.1. SỰ HÌNH THÀNH CÁC ION PHỨC

Trong dung dịch nước, các ion kim loại bị hiđrat hoá tạo thành các ion phức gọi là các phức hiđrat. Trong nhiều trường hợp, khi chế hoá phức hiđrat với dung dịch chứa các phối tử khác thì chúng có thể thay thế các phân tử nước đã liên kết trong cầu phối trí. Thí dụ, khi chế hoá dung dịch ion $[M(H_2O)_4]^{2+}$ với dung dịch amoniac thì tạo thành ion phức $[M(NH_3)_4]^{2+}$ :

$$[M(H_2O)_4]^{2+}{}_{(aq)} + 4NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons [M(NH_3)_4^{2+}]_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

Như mọi phản ứng khác, khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng, tỉ số nồng độ của các tiểu phân được biểu diễn bởi hệ thức sau :

$$K_C = \frac{[M(NH_3)_4^{2+}][H_2O]^4}{[M(H_2O)_4^{2+}][NH_3]^4}$$

Nồng độ của nước thực chất không đổi trong quá trình phản ứng nên có thể gộp nó vào hằng số cân bằng $K_C$ và nhận được hằng số cân bằng mới gọi là *hằng số tạo thành* và kí hiệu là $K_f$.

$$K_f = \frac{K_C}{[H_2O]^4} = \frac{[M(NH_3)_4^{2+}]}{[M(H_2O)_4^{2+}][NH_3]^4}$$

Thực tế quá trình tạo phức xảy ra từng bước, các phân tử amoniac sẽ thay thế từng phân tử nước một để tạo thành một loạt các tiểu phân trung gian, mà mỗi một trong chúng lại có một hằng số tạo thành của mình :

$$[M(H_2O)_4^{2+}]_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons [M(H_2O)_3(NH_3)^{2+}]_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$K_{f_1} = \frac{[M(H_2O)_3(NH_3)^{2+}]}{[M(H_2O)_4^{2+}][NH_3]}$$

$$[M(H_2O)_3(NH_3)^{2+}]_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons [M(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}]_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$K_{f_2} = \frac{[M(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}]}{[M(H_2O)_3(NH_3)^{2+}][NH_3]}$$

$$[M(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}]_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons [M(H_2O)(NH_3)_3^{2+}]_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$K_{f_3} = \frac{[M(H_2O)(NH_3)_3^{2+}]}{[M(H_2O)_2(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}$$

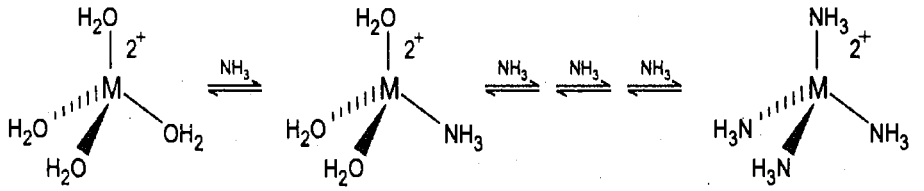
$$[M(H_2O)(NH_3)_3^{2+}]_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons [M(NH_3)_4^{2+}]_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$K_{f_4} = \frac{[M(NH_3)_4^{2+}]}{[M(H_2O)(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}$$

Bởi vì tổng các phương trình phản ứng từng nấc chính là phương trình tổng quát chung nên tích của các hằng số tạo thành từng nấc chính là hằng số tạo thành tổng cộng :

$$K_f = K_{f_1}.K_{f_2}.K_{f_3}.K_{f_4}$$

Ở đây, hằng số tạo thành $K_f$ của mỗi giai đoạn đều lớn hơn 1 vì amoniac có lực bazơ mạnh hơn nước. Do đó, nếu ta cho dư amoniac vào dung dịch $[M(H_2O)_4]^{2+}$ thì các phối tử nước sẽ bị thay thế hết và tất cả các ion $M^{2+}$ đều tồn tại ở dạng $[M(NH_3)_4]^{2+}$ (hình 6.24) :




$$M(H_2O)_{4(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [M(H_2O)_3(NH_3)]^{2+}_{(aq)} \underset{3\text{lần}}{\overset{3NH_3}{\rightleftharpoons}} M(NH_3)^{2+}_{4(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

**Hình 6.24.** Sự thay thế nước từng nấc bởi amoniac

Bảng 6.11 liệt kê một số hằng số tạo thành của một số ion phức.

***Bảng 6.11.*** **Hằng số tạo thành $K_f$ của một số ion phức ở 25 °C**

| Ion phức | $K_f$ | Ion phức | $K_f$ |
|---|---|---|---|
| $[Ag(NH_3)_2]^+$ | $1,7.10^7$ | $Co(SCN)_4^{2-}$ | $1,6.10^2$ |
| $AgBr_2^-$ | $2,2.10^7$ | $Co(CN)_6^{4-}$ | $1,2.10^{19}$ |
| $Ag(OH)_2^-$ | $1,0.10^4$ | $Co(NH_3)_6^{3+}$ | $4,6.10^{33}$ |
| $AgI_2^-$ | $5,5.10^{11}$ | $Cr(OH)_4^-$ | $8,0.10^{29}$ |
| $Ag(NO_2)_2^-$ | $6,8.10^2$ | $Cu(NH_3)_4^{2+}$ | $5,6.10^{11}$ |
| $Ag(SCN)_2^-$ | $6,0.10^9$ | $Fe(OH)_4^{2-}$ | $3,6.10^8$ |
| $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ | $4,7.10^{13}$ | $Fe(CN)_6^{4-}$ | $3,0.10^{35}$ |
| $AgCl_2^-$ | $1,7.10^5$ | $Fe(SCN)_6^{3-}$ | $1,7.10^3$ |
| $Ag(CN)_2^-$ | $3,0.10^{20}$ | $Fe(CN)_6^{3-}$ | $4,0.10^{43}$ |
| $AlF_6^{3-}$ | $4,0.10^{19}$ | $Hg(NH_3)_4^{2+}$ | $1,8.10^{19}$ |
| $Al(OH)_4^-$ | $3,0.10^{33}$ | $HgBr_4^{2-}$ | $4,4.10^{21}$ |
| $Al(EDTA)^-$ | $1,4.10^{16}$ | $HgI_4^{2-}$ | $1,5.10^{30}$ |
| $Be(OH)_4^{2-}$ | $4,0.10^{18}$ | $Hg(CN)_4^{2-}$ | $9,3.10^{38}$ |
| $Cd(NH_3)_4^{2+}$ | $3,6.10^6$ | $Ni(NH_3)_6^{2+}$ | $1,0.10^8$ |
| $CdBr_4^{2-}$ | $5,0.10^3$ | $Ni(OH)_4^{2-}$ | $2,0.10^{28}$ |
| $Cd(OH)_4^{2-}$ | $4,0.10^8$ | $Ni(en)_3^{2+}$ | $1,3.10^{19}$ |
| $CdI_4^{2-}$ | $1,0.10^6$ | $Pb(OH)_3^-$ | $8,0.10^{13}$ |
| $Cd(CN)_4^{2-}$ | $1,3.10^{17}$ | $Zn(NH_3)_4^{2+}$ | $7,8.10^8$ |
| $Co(NH_3)_6^{2+}$ | $2,5.10^4$ | $Zn(OH)_4^{2-}$ | $3,0.10^{15}$ |
| $Co(OH)_4^{2-}$ | $5,0.10^9$ | $Zn(CN)_4^{2-}$ | $4,2.10^{19}$ |

Cần chú ý rằng, nếu hằng số tạo thành của phức chất càng lớn thì phức chất tạo ra càng bền. Do đó, hằng số tạo thành của phức chất còn được gọi là *hằng số bền*. Nếu hằng số bền của phức chất là xấp xỉ $10^6$ hoặc lớn hơn thì có nghĩa là phức chất đó rất dễ được hình thành. Trong nhiều trường hợp sự tạo thành các ion phức được dùng để tách các ion kim loại từ quặng, các ion kim loại độc ra khỏi môi trường nước, hoặc để chuyển các ion kim loại thành dạng khác.

*Thí dụ 1* : Một nhà hoá học công nghiệp định biến $[Zn(H_2O)_4^{2+}]$ thành $[Zn(NH_3)_4^{2+}]$ bền hơn bằng cách trộn 50 lit dung dịch $[Zn(H_2O)_4^{2+}]$ 0,002M và 25 lit dung dịch $NH_3$ 0,15M. Tính nồng độ $[Zn(H_2O)_4^{2+}]$ còn lại trong dung dịch. Biết $K_f$ của $[Zn(NH_3)_4^{2+}]$ là $7{,}8.10^8$.

*Giải :*

Ta viết được phương trình phản ứng và hằng số tạo thành như sau :

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3(aq)} \rightleftarrows [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O_{(l)}$$

$$K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(H_2O)_4^{2+}][NH_3]^4}$$

Tính nồng độ ban đầu của các chất tham gia phản ứng :

$$[Zn(H_2O)_4^{2+}] = \frac{50.0,002}{50+25} = 1,3.10^{-3}M$$

$$[NH_3] = \frac{25.0,15}{50+25} = 5,0.10^{-2}M.$$

Hằng số tạo thành của $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ lớn nên ta có thể coi như $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ chuyển toàn bộ thành $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ theo phương trình tổng cộng. Gọi nồng độ của $Zn(H_2O)_4^{2+}$ lúc cân bằng là x, ta lập được bảng sau :

| Nồng độ (M) | $[Zn(H_2O)_4]^{2+}_{(aq)}$ | $+ 4NH_{3(aq)} \rightleftharpoons$ | $[Zn(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$ | $+ 4H_2O_{(l)}$ |
|---|---|---|---|---|
| Ban đầu (mol/l) | $1,3.10^{-3}$ | | $5,0.10^{-2}$ | 0 |
| Biến thiên (mol/l) | $\sim(-1,3.10^{-3})$ | | $\sim(-4.1,3.10^{-3})$ | $\sim(+1,3.10^{-3})$ |
| Cân bằng (mol/l) | x | | $\sim 4,5.10^{-2}$ | $1,3.10^{-3}$ |

$$K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(H_2O)_4^{2+}][NH_3]^4} = 7,8.10^8 \rightarrow K_f \approx \frac{1,3.10^{-3}}{x(4,5.10^{-2})^4}$$

$\rightarrow x = [Zn(H_2O)_4^{2+}] \approx 4,1.10^{-7}M.$

Phù hợp với giả thiết nêu ra, nồng độ của $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ còn lại lúc cân bằng là rất nhỏ.

### 6.8.2. SỰ TẠO PHỨC VÀ ĐỘ TAN CỦA HỢP CHẤT ION ÍT TAN

Ở mục 6.7.3 chúng ta đã thấy, ion $H_3O^+$ làm tăng độ tan của các hợp chất ion ít tan nếu anion của nó là gốc của axit yếu. Tương tự như vậy, phối tử cũng làm tăng độ tan của các hợp chất ion ít tan nếu nó tạo được ion phức với cation của hợp chất.

Thí dụ, kẽm sunfua là chất rất ít tan trong nước.

$$ZnS_{(r)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + HS^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad T = 2,0.10^{-22}$$

Nếu chúng ta thêm vào một ít dung dịch NaCN 1M thì ion $CN^-$ sẽ đóng vai trò như một phối tử, nó sẽ tác dụng với ion $Zn^{2+}_{(aq)}$ trong dung dịch để tạo thành phức chất như sau :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 4CN^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}_{(aq)} \quad K_f = 4,2.10^{19}$$

Để thấy được ảnh hưởng của sự tạo phức đến độ tan của ZnS, chúng ta cộng hai phương trình phản ứng trên và nhân hai hằng số cân bằng với nhau sẽ được phương trình chung :

$$ZnS_{(aq)} + 4CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}_{(aq)} + HS^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$K_{chung} = T.K_f = (2,0.10^{-22})(4,2.10^{19}) = 8,4.10^{-3}$$

Như vậy, khi có mặt phối tử $CN^-$, hằng số cân bằng chung đã tăng lên $10^{19}$ lần. Điều đó phản ánh sự tăng lượng ZnS hoà tan vào dung dịch.

*Thí dụ :* Bước quyết định trong việc tráng phim đen trắng là loại bỏ AgBr còn dư ở trên phim bằng thuốc "Hypo" (dung dịch nước của natri thiosunfat) nhờ tạo thành ion phức $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Hãy tính độ tan của AgBr :

a) Trong nước

b) Trong dung dịch "hypo" 1,0M.

Biết $K_f$ của $Ag(S_2O_3)_2^{3-} = 4,7.10^{13}$, T của AgBr = $4,9.10^{-13}$

*Giải :*

a) Tính độ tan của AgBr trong nước.

$$AgBr_{(r)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \quad T = [Ag^+][Br^-]$$

Gọi độ tan của AgBr trong nước là S. Từ cân bằng trên ta viết được :

$S = [AgBr]$ đã hoà tan $= [Ag^+] = [Br^-]$

$\rightarrow T = [Ag^+][Br^-] = S^2 = 5{,}0.10^{-13} \rightarrow S = 7{,}0.10^{-7}$M. (Coi như không tan.)

b) Tính độ tan của AgBr trong dung dịch "hypo" 1,0M.

Ta viết được phương trình chung như sau :

$$AgBr_{(r)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \qquad T = 4{,}9.10^{-13}$$

$$Ag^+_{(aq)} + 2S_2O^{2-}_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}_{(aq)} \qquad K_f = 4{,}7.10^{13}$$

---

$$AgBr_{(r)} + 2S_2O^{2-}_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \qquad K_{chung} = T.K_f = 23$$

Gọi độ tan của AgBr trong dung dịch hypo là S. Thì $S = [AgBr]_{\text{hoà tan}} = [Ag(S_2O_3)^{3-}]$

Lập bảng để tính :

| Nồng độ (M) | $AgBr_{(r)}$ + | $2S_2O^{2-}_{3(aq)}$ ⇌ | $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}_{(aq)}$ + | $Br^-_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|
| ban đầu | | 1,0 | 0 | 0 |
| biến đổi | | −2S | +S | +S |
| cân bằng | | 1,0 − 2S | S | S |

Ta viết được :

$$K = \frac{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}[Br^-]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{S^2}{(1{,}0-2S)^2} = 23$$

$$\rightarrow \frac{S}{1{,}0-2S} = \sqrt{23} = 4{,}8 \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = S = 0{,}45\text{M}.$$

So với trong nước, độ tan của AgBr tăng lên gần 600 000 lần.

## 6.8.3.* SỰ TẠO PHỨC VÀ SỰ HOÀ TAN CÁC HIĐROXIT LƯỠNG TÍNH

Chính các kim loại tạo oxit lưỡng tính thì cũng hình thành các hiđroxit lưỡng tính. Những hiđroxit đó rất ít tan trong nước nhưng tan được trong axit, trong kiềm. Nhôm hiđroxit là một thí dụ :

Nhôm hiđroxit thực tế là không tan trong nước, tích số tan của nó bằng $3.10^{-34}$ nhưng nó lại tan được trong axit vì $H_3O^+$ đã phản ứng với $OH^-$ tạo ra nước là chất điện li yếu :

$$Al(OH)_{3\,(r)} \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)}.$$

$$3H_3O^+_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)} \longrightarrow 6H_2O_{(l)}.$$

Ta thu được phương trình tổng cộng là :

$$Al(OH)_{3\,(r)} + 3H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)}$$

Nhôm hiđroxit cũng tan được trong bazơ do tạo thành ion phức :

$$Al(OH)_{3\,(r)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow [Al(OH)_4]^-_{(aq)}.$$

Viết như trên là cách viết đơn giản hoá vẫn thường được sử dụng. Thực ra trong các phản ứng trên đều có sự tham gia của các phức chất. Hãy xem xét thí dụ sau :

Hoà tan một muối nhôm, chẳng hạn $Al(NO_3)_3$ vào nước. Sau đó, cho từ từ bazơ mạnh vào. Lúc đầu có kết tủa trắng, sau đó kết tủa tan ra. Phản ứng nào đã xảy ra ?

Khi hoà tan, $Al^{3+}$ bị hiđrat tạo thành ion phức $[Al(H_3O)_6]^{3+}$. Ion này hoạt động như một axit đa chức yếu và tác dụng với ion $OH^-$ theo từng nấc :

$$[Al(H_3O)_6]^{3+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(r)} + H_2O_{(l)}$$

Kết tủa trắng được hình thành chính là "phức nhôm hiđroxit", $[Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(r)}$, nó thường viết đơn giản là $Al(OH)_{3(r)}$. Nó tồn tại ở dạng keo rắn do sự hình thành những liên kết giữa ion $Al^{3+}$ này với ion $Al^{3+}$ khác qua nhóm cầu nối $OH^-$. Chính vì thế kết tủa nhôm hiđroxit có thành phần không xác định và càng không phù hợp với thành phần như công thức $Al(OH)_3$. Như vậy, kết tủa nhôm hiđroxit thực tế là do ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ đã bị loại đi 3 ion $H^+$ từ ba phân tử nước. Nếu thêm axit vào thì $H^+$ sẽ kết hợp với 3 ion $OH^-$ trong cầu phối trí để tạo lại nhôm hiđrat, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, như cũ.

Nếu thêm $OH^-$ vào kết tủa trắng thì nó lại bị tách tiếp $H^+$ ở phân tử $H_2O$ thứ tư trong cầu phối trí và tạo ra ion $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-_{(aq)}$ (thường viết đơn giản là $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$) :

$$[Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(r)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_2(OH)_4]^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}.$$

Như vậy, tính chất lưỡng tính của nhôm hiđroxit được biểu diễn như sơ đồ sau :

$$3H_2O_{(l)} + [Al(H_2O_6)]^{3+}_{(aq)} \xleftarrow{3H_3O^+} [Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(r)} \xrightarrow{OH^-} [Al(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_2O_{(l)}$$

Cần chú ý rằng ở các phản ứng trên, các phức nhôm hiđroxit $[Al(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^{3-x}$ $(1 \le x \le 4)$ được tạo thành không phải bởi sự thế các phân tử $H_2O$ bằng các ion $OH^-$, mà bởi phản ứng axit – bazơ. Ở phản ứng axit – bazơ đó, ion $OH^-$ đã lấy đi proton của phân tử nước phối trí, để lại nhóm $OH^-$ liên kết với $Al^{3+}$.

Có một số hiđroxit lưỡng tính ít tan khác như $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ và $Sn(OH)_2$ thực chất cũng là các phức hiđroxit lưỡng tính và có các phản ứng tương tự. Thí dụ :

$$[Zn(H_2O)_2(OH)_2]_{(r)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Zn(H_2O)(OH)_3]^-_{(aq)} + H_2O$$

Ngược lại, những hiđroxit không tan trong nước của $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ và $Ca^{2+}$ thì tan được trong axit nhưng không tan được trong bazơ bởi vì những phân tử nước liên kết ở trong các phức hiđroxit đó không có lực axit đủ lớn :

$$[Fe(H_2O)_3(OH)_3]_{(r)} + 3H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

$$[Fe(H_2O)_3(OH)_3]_{(r)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow \text{Phản ứng không xảy ra.}$$

Sự khác nhau về độ tan trong kiềm giữa $Al(OH)_3$ và $Fe(OH)_3$ chính là chìa khoá cho một giai đoạn quan trọng trong việc sản xuất nhôm.

## BÀI TẬP

**6-1.** 1) Phân biệt các khái niệm : Dung dịch bão hoà, dung dịch chưa bão hoà, dung dịch quá bão hoà, dung dịch lí tưởng và dung dịch thực.

2) Dung dịch loãng có phải là dung dịch chưa bão hoà không ? Dung dịch đặc có phải là dung dịch bão hoà không ? Cho các thí dụ minh hoạ ?

3) Vì sao hình thành được dung dịch quá bão hoà của các chất ? Muốn cho dung dịch quá bão hoà chuyển thành dung dịch bão hoà thì làm thế nào ? Giải thích ?

**6-2.** Đổ dung dịch chứa 13 g $AgNO_3$ vào 41,7 ml dung dịch NaCl 26% (d = 1,2). Hãy cho biết, sau khi phản ứng kết thúc, trong dung dịch còn lại những chất nào và khối lượng của chúng là bao nhiêu ?

*Đáp số : Còn lại 6,5 g $NaNO_3$ và 8,54 g NaCl.*

**6-3.** Thêm một lượng dư dụng dịch sođa 14% vào 416 g dung dịch bari clorua 10%. Lọc kết tủa tách ra. Sau đó thêm 438 g dung dịch HCl 5% vào nước lọc. Từ dung dịch có bọt khí tách ra. Hãy tính khối lượng dung dịch sođa đã dùng.

*Đáp số : 378,5 g sođa*

**6-4.** Hãy cho biết có thể tồn tại đồng thời các chất sau trong dung dịch được không ? Giải thích.

1) NaOH và $P_2O_5$.

2) $Ba(OH)_2$ và $CO_2$.

3) KOH và NaOH.

4) $CuSO_4$ và $BaCl_2$.

5) $Al(NO_3)_3$ và HCl.

6) $CaCl_2$ và $NH_4(HCO_3)$.

**6-5.** Những phản ứng nào trong các phản ứng sau xảy ra đến cùng ? Hãy chỉ ra điều kiện phản ứng, nếu cần.

1) Axit clohiđric + bạc nitrat.
2) Axit sunfuric + natri clorua.
2) Axit nitric + kali hiđroxit.
3) Kali clorua + axit nitric.
4) Kali clorua + axit sunfuric.
5) Natri clorua + kali hiđroxit.

**6-6.** Hãy cho biết :

1) Một số tính chất quyết định giá trị của dung môi.

2) Ảnh hưởng chủ yếu của hằng số điện môi của dung môi là ở chỗ nào ? Vì sao ? Cho ví dụ minh hoạ.

**6-7.** Giải thích vì sao :

1) So với nước, axit axetic là dung môi tồi hơn cho các chất ion ?

2) Đimetyl sunfoxit là dung môi rất tốt cho chất có cực và chất ion.

**6-8.** Benzen ($C_6H_6$) kết tinh ở 5,5°C có hằng số nghiệm lạnh $K_l$ là 5,12. Khi pha 0,244 g axit benzoic vào trong 20 g benzen thì dung dịch kết tinh ở 5,2°C.

Hãy tính khối lượng mol của axit benzoic.

*Đáp số : M = 243,5.*

**6-9.** 1) Độ điện li là gì ? Hằng số điện li là gì ? Các đại lượng đó phụ thuộc vào những yếu tố nào ?

2) Hoạt độ là gì ? Hệ số hoạt độ là gì ?

Nói rõ sự tương quan giữa hai đại lượng đó trong dung dịch loãng và trong dung dịch đặc của chất điện li yếu và chất điện li mạnh.

**6-10.** Tích số tan ở 25°C của AgCl, AgBr và AgI lần lượt là $1,8.10^{-10}$ ; $4,9.10^{-13}$ và $8,3.10^{-17}$.

1) Tính độ tan của các muối bạc halogenua ở 25°C.

2) Bạc halogenua nào kết tủa, nếu thêm 1 lít dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ $1.10^{-5}$ mol/l vào 1 lít dung dịch chứa $10^{-5}$ mol KCl ; $10^{-5}$ mol KBr và $10^{-5}$ mol KI.

*Đáp số* : 1) *Độ tan của AgCl, AgBr và AgI lần lượt là* $1,3.10^{-5}$; $7.10^{-7}$ ; $9,1.10^{-9}$ *mol/l.*

*2) AgBr và AgI kết tủa.*

**6-11.** Tính độ tan của AgI.

1) Trong dung dịch natri thiosunfat 1 mol/l.
2) Trong dung dịch $NH_3$ 1 mol/l.

*Đáp số : 1) Độ tan của AgI trong dung dịch* $Na_2S_2O_3$ *là* $5,5.10^{-2}$ *mol/l.*

*2) Độ tan của AgI trong dung dịch* $NH_3$ *1 mol/l là* $9,1.10^{-5}$ *mol/l nghĩa là có thể coi như AgI không tan trong dung dịch* $NH_3$.

# Chương 7

# PHẢN ỨNG AXIT - BAZƠ

Đại bộ phận các phản ứng hoá học hiện nay được xem hoặc là phản ứng axit-bazơ hoặc là phản ứng oxi hoá - khử. Phản ứng axit- bazơ là rất quan trọng cả về mặt nghiên cứu lí thuyết và mặt ứng dụng hoá học vào thực tiễn. Trong 10 hoá chất mà thế giới sản xuất nhiều nhất hiện nay có tới 6 chất là axit hoặc bazơ, đó là : $H_2SO_4$, CaO, $NH_3$, NaOH, $H_3PO_4$ và $HNO_3$.

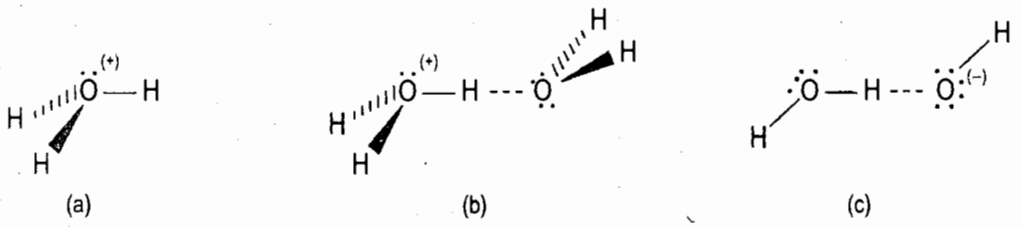
## 7.1. TÍNH CHẤT ĐỘC ĐÁO CỦA PROTON

Areniuyt (Arrhenius) đã đưa ra khái niệm về axit và bazơ từ năm 1887. Ông cho rằng tính chất của axit có liên quan tới cation hiđro $H^+$ (gọi là proton), còn tính chất của bazơ có liên quan tới anion hiđroxyl $OH^-$. Sau này Bronstet (I.Bronsted) và Lauri (T. Loury) trong thuyết axit – bazơ của mình (xem mục 7.3) đã cho rằng phản ứng axit – bazơ là phản ứng trong đó có sự trao đổi proton ($H^+$) giữa các phân tử hoặc ion.

Thuyết axit – bazơ theo hệ dung môi (xem mục 7.11) được mở rộng hơn, các phản ứng có sự trao đổi proton chỉ là trường hợp riêng. Định nghĩa axit – bazơ của Liuyt (xem mục 7.12) bao trùm được rất nhiều phân tử, ion và tất nhiên là cả ion $H^+$ và $OH^-$.

Vì sao proton lại được sử dụng như là tiêu chuẩn cho tính chất axit -- bazơ ? Phải chăng proton là một tiểu phân khác hẳn các cation khác ? Thật vậy, proton là một tiểu phân độc đáo khác biệt mọi ion khác. Nó là một cation nhỏ nhất lại không có electron nào bao quanh nên có mật độ điện tích dương lớn hơn bất kì một cation nào khác. Do đó, khả năng của proton kết hợp với các anion hoặc đầu âm của các phân tử có liên kết cộng hoá trị phân cực cũng mạnh hơn so với bất kì cation nào trong dung dịch.

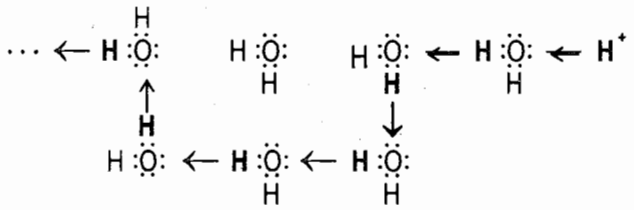
Proton ở trạng thái không tự do, chỉ có thể dễ tạo thành trong dung môi mà nó bị sonvat hoá, chẳng hạn, trong nước tạo ra ion $H_3O^+$ (thật ra ion $H^+$ là hạt cơ bản *proton,* nó bé hơn nguyên tử hiđro $10^5$ lần, nó chui vào vỏ electron của phân tử nước tạo thành ion $H_3O^+$rất bền), còn trong rượu tạo ra ion $ROH_2^+$. Ion $H_3O^+$ (gọi là ion hiđroxoni) có cấu tạo hình tháp bẹt (hình 7.1a) và đẳng electron với $NH_3$. Trong nước nó tiếp tục bị hiđrat hoá và tạo ra các cation như $H_5O_2^+$ (hình 7.1b), $H_7O_3^+$ và $H_9O_4^+$ ... Trong các hợp chất tinh thể người ta đã phát hiện ra các ion oxoni đó và cả ion hiđroxyl hiđrat $H_3O_2^-$ (hình 7.1c). Cấu tạo của các ion đó được mô tả trên hình 7.1.



(a) (b) (c)

**Hình 7.1.** a) $H_3O^+$; b) $H_5O_2^+$; c) $H_3O_2^-$

Để đơn giản, đối với các ion hiđrat hoá, người ta không viết các phân tử nước. Vì vậy, $H_3O^+$, $H_5O_2^+$ ... thường chỉ viết là $H^+$, còn $H_3O_2^-$ chỉ viết là $OH^-$. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng trong dung dịch nước chúng luôn luôn bị hiđrat hoá.



**Hình 7.2.** Sự di chuyển của proton trong dung dịch nước

Tính linh động đặc biệt của proton không chỉ là do kích thước nhỏ bé của nó, mà còn bởi vì trong dung dịch, một proton này có thể thay thế cho proton khác trong phân tử nước mà không làm xáo trộn cấu trúc của nước (hình 7.2). Sự thay thế liên tiếp như thế đã tạo ra một cách thức di chuyển proton trong dung dịch mà không gặp bất kì trở ngại nào.

Do tính linh động đặc biệt như vậy,và do lực hút mạnh với các điện tích âm nên phản ứng có liên quan tới proton trong dung dịch nước xảy ra cực nhanh. Phản ứng trao đổi proton trong các dung môi phân cực khác như HF lỏng, $NH_3$ lỏng ... cũng xảy ra rất nhanh. Chỉ trong các dung môi kém phân cực thì phản ứng mới chậm lại. Tuy nhiên, trong bất kì hệ dung môi nào thì proton cũng phản ứng nhanh hơn các cation khác.

Ngoài việc kết hợp với nước tạo ra ion $H_3O_2^-$, ion hiđroxyl luôn có thể được giải phóng ra từ nước vì thế nó cũng rất linh động.

## 7.2. THUYẾT AXIT - BAZƠ CỦA ARENIUYT

Thuyết axit -bazơ xuất phát từ thuyết điện li của Areniuyt cho rằng, axit là những chất khi hoà tan trong nước thì phân li cho cation hiđro $H^+$, còn bazơ là những chất khi hoà tan trong nước thì phân li cho anion hiđroxyl $OH^-$. Thí dụ, HCl là axit, NaOH là bazơ

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

Phản ứng trung hoà là phản ứng giữa axit và bazơ, tạo ra muối và nước (là chất điện li yếu). Thí dụ :

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

Phản ứng thuỷ phân của muối là phản ứng giữa ion của muối với nước, kết quả làm cân bằng phân li của nước thay đổi, dẫn đến môi trường của dung dịch thay đổi (xem mục 7.9)

Thí dụ, sự thuỷ phân của $Na_2CO_3$

$$Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

Thuyết của Areniyt là thuyết axit – bazơ sớm nhất. Nó giải thích được nhiều tính chất và phản ứng của các axit, bazơ trong dung dịch nước. Tuy nhiên thuyết này có nhiều hạn chế. Nó chỉ áp dụng đúng cho dung môi là nước, không áp dụng được cho tất cả các dung môi, đồng thời nó chưa thấy được vai trò quyết định của dung môi trong sự phân li axit, bazơ. Mặt khác, thuyết Areniyt không giải thích được các phản ứng tạo ra muối giống như phản ứng trung hoà mà trong đó lại không có $H^+$ hoặc $OH^-$ tham gia. Thí dụ :

$$NH_{3(k)} + HCl_{(k)} \longrightarrow NH_4Cl_{(r)}$$

Vì vậy, cần có sự nghiên cứu chi tiết các phản ứng xảy ra trong các môi trường không nước, cũng như những trường hợp không có sự tham gia của dung môi nhằm bổ sung và khái quát các luận điểm của Areniuyt. Hiển nhiên rằng, bất kì một thuyết axit – bazơ khái quát hơn cũng bao hàm cả các luận điểm của Areniuyt và coi nó như là một trường hợp riêng.

Hiện nay có một số thuyết axit – bazơ tổng quát hơn. Được áp dụng rộng rãi nhất là 3 thuyết. *Thuyết hệ các dung môi* do hai nhà hoá học người Mĩ là Kefi và Franklin công bố vào năm 1905. *Thuyết proton* được công bố vào năm 1923 đồng thời bởi nhà hoá học Đan Mạch Bronstet và nhà hóa học người Anh Lauri. *Thuyết electron* cũng được đề nghị vào năm 1923 do nhà hoá học Mĩ Liuyt. Mặc dù các thuyết này xuất phát từ những luận điểm khác nhau nhưng chúng không chống đối lại nhau mà hỗ trợ cho nhau.

Vấn đề đặt ra là từ một hệ cụ thể và tiến hành tương tác ở một điều kiện nhất định, người ta sẽ sử dụng thuyết nào trong các thuyết đã nêu ra cho thích hợp.

Sau đây, chúng ta sẽ xem xét 3 thuyết axit – bazơ nói trên.

## 7.3. THUYẾT AXIT – BAZƠ CỦA BRONSTET VÀ LAURI

Bronstet và Lauri đã đưa ra thuyết axit – bazơ tổng quát hơn với định nghĩa axit, bazơ chỉ liên quan tới proton : *Axit là chất có khả năng cho proton, bazơ là chất có khả năng nhận proton*. Vì vậy, thuyết axit – bazơ của Bronstet và Lauri còn được gọi là thuyết proton.

Thí dụ, trong nước, $CH_3COOH$ là axit vì nó nhường proton cho nước, còn phân tử $H_2O$ là bazơ vì nó nhận proton để trở thành $H_3O^+$ :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (a)$$

Trong phản ứng của amoniac với nước, $NH_3$ là bazơ vì nó nhận proton của $H_2O$, còn $H_2O$ là axit vì nó nhường proton cho $NH_3$ :

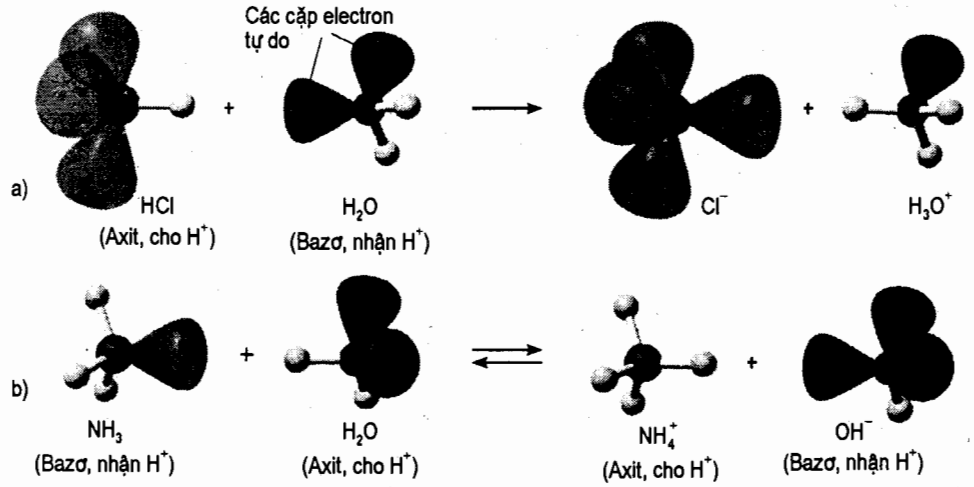
$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (b)$$

Xét phản ứng (a) : Theo chiều thuận, axit $CH_3COOH$ nhường proton để trở thành $CH_3COO^-$, bazơ $H_2O$ nhận proton và trở thành $H_3O^+$. Theo chiều nghịch $CH_3COO^-$ nhận proton (từ $H_3O^+$) để trở thành $CH_3COOH$, còn $H_3O^+$ thì nhường proton (cho $CH_3COO^-$) để trở thành $H_2O$. Theo định nghĩa của Bronstet $CH_3COO^-$ là bazơ và $H_3O^+$ là axit. Người ta gọi cặp $CH_3COOH$–$CH_3COO^-$ và cặp $H_3O^+$ –$H_2O$ là những **cặp axit – bazơ liên hợp**.

Xét phản ứng (b) : Theo chiều thuận, bazơ $NH_3$ nhận proton để trở thành $NH_4^+$, còn axit $H_2O$ nhường proton để trở thành $OH^-$. Theo chiều nghịch, $NH_4^+$ nhường proton (cho $OH^-$) để trở thành $NH_3$, còn $OH^-$ nhận proton (từ $NH_4^+$) để trở thành $H_2O$. Theo định nghĩa của Bronstet, $NH_4^+$ là axit và $OH^-$ là bazơ. Người ta gọi cặp $NH_4^+$–$NH_3$ và cặp $H_2O$ –$OH^-$ là những cặp axit - bazơ liên hợp. Nếu kí hiệu cặp thứ nhất là $A_1$–$B_1$, cặp thứ hai là $A_2$–$B_2$, thì hai phản ứng axit – bazơ trên đều được viết như sau :

$$\underset{\text{Axit 1}}{A_1} + \underset{\text{Bazơ 2}}{B_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Bazơ 1}}{B_1} + \underset{\text{Axit 2}}{A_2}$$

*Đây là phương trình tổng quát của phản ứng axit – bazơ theo Bronstet.* Ở phản ứng này có sự chuyển proton từ axit 1 cho bazơ 2 và từ axit 2 sang bazơ 1. Hình 7.3 cho thấy sự chuyển poton là bản chất của phản ứng axit – bazơ theo Bronstet.




**Hình 7.3.** Sự chuyển proton a) Từ HCl sang $H_2O$ ; b) Từ $H_2O$ sang $NH_3$ và từ $NH_4^+$ sang $OH^-$.

Các phản ứng axit – bazơ khác cũng xảy ra sự chuyển proton theo phương trình tổng quát nêu trên :

| Axit 1 | + | Bazơ 2 | ⇌ | Bazơ1 | + | Axit 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HCN$ | + | $H_2O$ | ⇌ | $CN^-$ | + | $H_3O^+$ | (c) |
| $NH_4^+$ | + | $CO_3^{2-}$ | ⇌ | $NH_3$ | + | $HCO_3^-$ | (d) |
| $H_2PO_4^-$ | + | $H_2O$ | ⇌ | $HPO_4^{2-}$ | + | $H_3O^+$ | (e) |
| $HSO_4^-$ | + | $H_2O$ | ⇌ | $SO_4^{2-}$ | + | $H_3O^+$ | (h) |
| $H_3O^+$ | + | $OH^-$ | ⇌ | $H_2O$ | + | $H_2O$ | (i) |
| $NH_3$ | + | $CH_3^-$ | ⇌ | $NH_2^-$ | + | $CH_4$ | (k) |
| $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ | + | $H_2O$ | ⇌ | $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ | + | $H_3O^+$ | (l) |
| $H_2O$ | + | $[Pt(NH_3)_5(NH_2)]^{3+}$ | ⇌ | $OH^-$ | + | $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ | (n) |

Như vậy, tất cả các phản ứng axit – bazơ đều bao gồm hai cặp axit – bazơ liên hợp nằm trong một cân bằng. Một axit không thể hình thành bazơ liên hợp của nó nếu không có một bazơ khác. Ngược lại, một bazơ cũng không thể hình thành axit liên hợp với nó nếu không có một axit khác. Thực chất là ở bất kì phản ứng axit – bazơ nào cũng đều xảy ra sự cạnh tranh giữa hai bazơ để chiếm proton. Các phản ứng trên sẽ xảy ra theo chiều thuận nếu bazơ 2 có khả năng chiếm proton mạnh hơn (lực bazơ mạnh hơn) bazơ 1, hoặc xảy ra theo chiều nghịch nếu bazơ 1 mạnh hơn bazơ 2. Chẳng hạn ở phản ứng (a), $H_2O$ là bazơ mạnh hơn $Cl^-$ rất nhiều, do đó, thực tế phản ứng chỉ xảy ra theo chiều thuận. Còn ở phản ứng (b) $OH^-$ là bazơ mạnh hơn $NH_3$ nên phản ứng ưu tiên theo chiều nghịch. Đối với một cặp axit – bazơ liên hợp : axit càng dễ cho proton (lực axit càng mạnh) thì bazơ liên hợp của nó càng khó nhận proton (lực bazơ càng yếu) và ngược lại.

Các thí dụ trên chính là những phản ứng ion thu gọn biểu diễn bản chất của nhiều phản ứng axit - bazơ cụ thể khác nhau.

Bảng 7.1 sắp xếp các cặp axit – bazơ liên hợp theo độ mạnh yếu tương đối giữa chúng. Theo trật tự từ trên xuống dưới, lực axit giảm dần và lực bazơ của các bazơ liên hợp tăng dần. Các axit từ $H_3O^+$ trở lên là các axit mạnh. Các bazơ từ $OH^-$ trở xuống là các bazơ mạnh. Vì thế, sử dụng bảng 7.1 ta có thể xét đoán được chiều hướng của phản ứng axit – bazơ.

Thí dụ : Hãy cho biết hiện tượng xảy ra khi nhỏ dung dịch $Na_2S$ vào dung dịch HCl. Theo bảng 7.1 axit HCl mạnh hơn axit $H_2S$ và $HS^-$ rất nhiều, do đó các phản ứng sau hầu như xảy ra hoàn toàn nên có khí hiđro sunfua thoát ra :

$$HCl + S^{2-} \longrightarrow HS^- + Cl^-$$

$$HCl + HS^- \longrightarrow H_2S_{(k)} + Cl^- ,$$

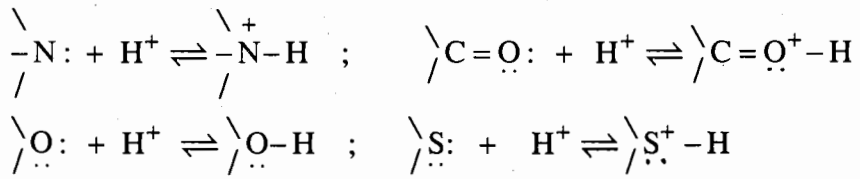
Các axit Bronstet – Lauri đều chứa proton, vì vậy, chúng còn được gọi là axit protonic. Các axit protonic có thể là phân tử trung hoà như HCl, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$ ..., là anion như

$HSO_4^-$, $H_2PO_4^-$, $HS^-$ ..., là cation như $H_3O^+$, $NH_4^+$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, ... Còn các bazơ Bronstet – Lauri có thể là phân tử trung hoà như $NH_3$, $R - NH_2$, $R_2CO$ (R là gốc hữu cơ hoặc halogen), piriđin, $H_2O$ ..., là anion như $HPO_4^{2-}$, $OH^-$, $Cl^-$, $NH_2^-$..., các cation như $H_2N - NH_3^+$, $[Pt(NH_3)_5(OH)]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, ...

***Bảng 7.1.*** **Độ mạnh tương đối của các cặp axit - bazơ liên hợp**

| Lực axit tăng | | Axit | | Bazơ liên hợp | | Lực bazơ tăng | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mạnh | | axit pecloric | $HClO_4$ | $ClO_4^-$ | ion peclorat | Rất yếu | |
| | | axit bromhiđric | HBr | $Br^-$ | ion bromua | | |
| | | axit nitric | $HNO_3$ | $NO_3^-$ | ion nitrat | | |
| | | **ion hiđroxoni** | **$H_3O^+$** | **$H_2O$** | **nước** | | |
| Yếu | | axit tricloaxetic | $Cl_3CCOOH$ | $Cl_3CCOO^-$ | ion tricloroaxetat | Yếu | |
| | | ion hiđrosunfat | $HSO_4^-$ | $SO_4^{2-}$ | ion sunfat | | |
| | | axit photphoric | $H_3PO_4$ | $H_2PO_4^-$ | ion đihiđro photphat | | |
| | | axit nitrơ | $HNO_2$ | $NO_2^-$ | ion nitrit | | |
| | | axit flohiđric | HF | $F^-$ | ion florua | | |
| | | axit formic | HCOOH | $HCOO^-$ | ion format | | |
| | | axit axetic | $CH_3COOH$ | $CH_3COO^-$ | ion axetat | | |
| | | axit cacbonic | $CO_2 + H_2O$ | $HCO_3^-$ | ion hiđro cacbonat | | |
| | | axit sunfuhiđric | $H_2S$ | $HS^-$ | ion hiđro sunfua | | |
| | | ion amoni | $NH_4^+$ | $NH_3$ | amoniac | | |
| | | axit xianhiđric | HCN | $CN^-$ | ion xianua | | |
| | | ion hiđro sunfua | $HS^-$ | $S^{2-}$ | ion sunfua | | |
| | | **nước** | **$H_2O$** | **$OH^-$** | **ion hiđroxil** | Mạnh | |
| Rất yếu | | rượu etylic | $C_2H_5OH$ | $C_2H_5O^-$ | ion etylat | | |
| | | amoniac | $NH_3$ | $NH_2^-$ | ion amit | | |
| | | hiđro | $H_2$ | $H^-$ | ion hiđrua | | |
| | | metan | $CH_4$ | $CH_3^-$ | anion metyl | | |

Thuyết proton giải thích được tính chất bazơ của các hợp chất hữu cơ như amin, ete, xeton và thioete... Nhờ có các cặp electron tự do, khi kết hợp proton, các hợp chất này tạo thành các cation oni. Những ion này là axit liên hợp của các hợp chất đó. Dưới đây chỉ ra các phương trình kết hợp proton vào các nhóm chức của các hợp chất hữu cơ trên :



Như trên đã biết, các dung môi được chia thành dung môi proton và dung môi không proton. Các dung môi proton không những có khả năng cho proton mà còn có thể kết hợp với proton. Thí dụ, với tư cách là dung môi, axit axetic khan tương tác với cả $NH_3$ và HCl :

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$$

$$CH_3COOH + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + Cl^-$$

Phản ứng thứ nhất xảy ra hoàn toàn, phản ứng thứ hai là thuận nghịch.

Cũng như axit axetic khan, các dung môi proton khác, chẳng hạn, như nước, amoniac lỏng đều được coi là *dung môi lưỡng tính*. Bởi vì chúng đều có cả khả năng kết hợp với proton và khả năng cho proton (xem các phản ứng từ (a) đến (n) ở trên).

Các dung môi không proton là các dung môi trung tính (như benzen, toluen, tetraclorua cacbon, đicloetan ...). Khả năng kết hợp hoặc cho proton của chúng rất yếu.

Thuyết proton tổng quát hơn thuyết axit – bazơ của Areniuyt. Các axit Bronstet rất đa dạng, không chỉ bao gồm những chất phân li trong nước thành proton mà cả những chất không phân li trong nước thành proton như $H_2$, $CH_4$ ... Các hiđroxit kiềm như NaOH, KOH, ... theo Areniuyt là bazơ, nhưng theo Bronstet – Lauri thì chỉ có ion $OH^-$ trong đó là bazơ. Hơn nữa, không phải chỉ có $OH^-$ mà tất cả những chất có khả năng nhận proton đều là bazơ. Mặt khác, thuyết axit – bazơ của Areniuyt chỉ áp dụng cho dung môi nước, còn theo thuyết Bronstet – Lauri có thể áp dụng cho bất kì dung môi nào : $H_2O$, $NH_3$ lỏng, HF lỏng hay $CH_3COOH$ khan ... và kể cả khi không có dung môi như :

$$NH_{3(k)} + HCl_{(k)} \longrightarrow NH_4Cl_{(r)}$$

Tuy vậy, thuyết proton chỉ giới hạn cho những phản ứng axit – bazơ trong đó có sự trao đổi proton. Có nhiều quá trình tương tác, trong đó các chất thể hiện tính chất axit và tính chất bazơ, nhưng theo thuyết proton không cho là phản ứng axit – bazơ, bởi vì ở đó không có sự trao đổi proton. Chẳng hạn, phản ứng của oxit kim loại và oxit phi kim tạo ra muối. Thí dụ :

$$CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$$

Hoặc phản ứng giữa $SOCl_2$ và $K_2CO_3$ trong $SO_2$ lỏng :

$$SOCl_2 + K_2SO_3 \longrightarrow 2KCl + 2SO_2$$

Ưu điểm nổi bật nhất là thuyết proton cho phép đánh giá định lượng lực axit – bazơ của các chất. Sau đây, chúng ta sẽ xem xét vấn đề đó.

## 7.4. LỰC AXIT – BAZƠ BRONSTET

### 7.4.1. TÍCH SỐ ION CỦA NƯỚC

Phân tử nước vừa có thể cho proton vừa có thể nhận proton. Hai quá trình đó được mô tả bởi cân bằng *tự ion hoá của nước :*

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Đối với cân bằng này ta có :

$$K = \frac{a_{H_3O^+} . a_{OH^-}}{a^2_{H_2O}} \qquad (7.1)$$

Quá trình tự ion hoá của nước cực kì yếu, ở 25 °C, $\alpha = 1{,}81.10^{-9}$, nghĩa là cứ 555 triệu phân tử nước mới có 1 ion $H_3O^+$ và 1 ion $OH^-$. Vì thế, hoạt độ của các ion chính bằng nồng độ, còn nước coi là chất nguyên chất nên hoạt độ chấp nhận là 1. Ta được :

$$K = [H_3O^+].[OH^-] \text{ hoặc viết gọn là } K = [H^+][OH^-] \qquad (7.2)$$

K là hằng số điện li của nước. Nó phụ thuộc vào nhiệt độ. Như vậy ở một nhiệt độ xác định, tích nồng độ của ion $H_3O^+$ với nồng độ ion $OH^-$ là một hằng số. Hằng số này được gọi là *tích số ion của nước*, kí hiệu là $K_{H_2O}$ và đặc trưng định lượng cho sự tự phân li của nước. Giá trị $K_{H_2O}$ có thể tính từ $\Delta G^o$ của phản ứng điện li của nước ở 25 °C như sau :

$$\ln K_{H_2O} = -\frac{\Delta G^o}{RT} = -\frac{79,89.1000}{8,314.298} = -32,23$$

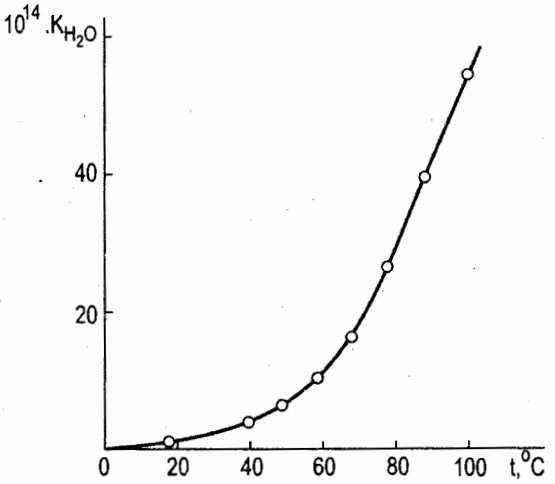
$$\Rightarrow K_{H_2O} = 1,007.10^{-14} \approx 1.10^{-14} \qquad (7.3)$$

Như vậy, khi tăng nồng độ ion hiđro trong dung dịch thì nồng độ ion hiđroxyl sẽ giảm xuống và ngược lại, khi biết nồng độ của ion $H_3O^+$ trong dung dịch sẽ tính được nồng độ của ion $OH^-$ và ngược lại.

Quá trình phân li của nước là thu nhiệt : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

hoặc đơn giản : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\qquad \Delta H^o_{298} = 58$ kJ/mol

Vì vậy, theo nguyên lí Lơ Sa-tơ-liê, nhiệt độ tăng, quá trình phân li của nước tăng lên, nghĩa là tích số ion của nước tăng lên khi nhiệt độ tăng xem hình 7.4 và bảng 7.3.




**Hình 7.4.** Sự phụ thuộc tích số ion của nước vào nhiệt độ

## 7.4.2. KHÁI NIỆM VỀ pH VÀ pK

Cân bằng giữa các ion $H_3O^+$ và $OH^-$ không chỉ tồn tại trong nước nguyên chất mà còn trong tất cả các dung dịch loãng của các chất trong nước. Vì vậy hệ thức 7.2 có thể đặc trưng cho tính axit và tính bazơ của các môi trường khác nhau.

Bởi vì $K_{H_2O} \neq 0$, nên không có một dung dịch nước nào mà ở đó, nồng độ của ion $H^+$ hoặc của ion $OH^-$ bằng không. Vì vậy, trong bất kì một dung dịch nước nào cũng luôn luôn tồn tại đồng thời các ion $H^+$ và $OH^-$.

Đối với nước nguyên chất ở 298 K, ta có :

$$[H^+].[OH^-] = 1{,}00.10^{-14}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Khi hoà tan axit vào nước nguyên chất sẽ làm cho nồng độ ion $H^+$ trong dung dịch tăng lên, nồng độ ion $OH^-$ giảm xuống. Còn khi thêm kiềm vào nước thì nồng độ ion $OH^-$ tăng lên, nồng độ ion $H^+$ giảm xuống. Vì vậy, người ta có thể dùng nồng độ ion $H^+$ và $OH^-$ để đánh giá môi trường của dung dịch. Ở nhiệt độ 298 K, bất kì dung dịch nước nào mà $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/l đều được gọi là có *môi trường trung tính*. Khi dung dịch có nồng độ $[H^+] > 10^{-7}$ mol/l và $[OH^-] < 10^{-7}$ mol/l thì được gọi là có *môi trường axit*. Khi dung dịch có $[H^+] < 10^{-7}$ mol/l và $[OH^-] > 10^{-7}$ mol/l thì được gọi là có *môi trường bazơ*.

Để biểu thị mức độ axit hay bazơ của môi trường thay cho nồng độ ion $H^+$, người ta dùng một đại lượng khác thuận tiện hơn, đó là chỉ số hiđro kí hiệu là pH và được định nghĩa như sau :

$$pH = -\lg [H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]} \qquad (7.4)$$

Tương tự như vậy, người ta định nghĩa chỉ số hiđroxyl pOH và pK như sau :

$$pOH = -\lg[OH^-] = \lg\frac{1}{[OH^-]}$$

$$pK = -\lg K = \lg\frac{1}{K}$$

vì trong dung dịch nước $[H^+].[OH^-] = K_{H_2O}$ nên ta có :

$$pH + pOH = pK_{H_2O} \qquad (7.5a)$$

Ở 298 K, $$pH + pOH = pK_{H_2O} = 14 \qquad (7.5b)$$

Môi trường sẽ là trung tính khi pH = 7 và pOH =7.

Môi trường sẽ là axit khi pH < 7, pOH >7

Môi trường sẽ là bazơ khi pH >7, pOH < 7.

Giá trị pH của môi trường càng nhỏ hơn 7 thì môi trường càng axit, pH càng lớn hơn 7, môi trường càng bazơ (bảng 7.2).

***Bảng 7.2.*** **Liên quan giữa các đại lượng $[H^+]$ và pH ; $[OH^-]$ và pOH ở 25 °C**

| $[H^+]$ (mol/l) | pH | $[OH^-]$ (mol / l) | pOH | môi trường |
|---|---|---|---|---|
| $10^{1}$ | −1 | $10^{-15}$ | 15 | axit ↓ |
| $10^{0}$ | 0 | $10^{-14}$ | 14 | |
| $10^{-1}$ | 1 | $10^{-13}$ | 13 | |
| $10^{-2}$ | 2 | $10^{-12}$ | 12 | |
| $10^{-3}$ | 3 | $10^{-11}$ | 11 | |
| $10^{-4}$ | 4 | $10^{-10}$ | 10 | |
| $10^{-5}$ | 5 | $10^{-9}$ | 9 | |
| $10^{-6}$ | 6 | $10^{-8}$ | 8 | |
| **$10^{-7}$** | **7** | **$10^{-7}$** | **7** | **Trung tính** |
| $10^{-8}$ | 8 | $10^{-6}$ | 6 | bazơ ↓ |
| $10^{-9}$ | 9 | $10^{-5}$ | 5 | |
| $10^{-10}$ | 10 | $10^{-4}$ | 4 | |
| $10^{-11}$ | 11 | $10^{-3}$ | 3 | |
| $10^{-12}$ | 12 | $10^{-2}$ | 2 | |
| $10^{-13}$ | 13 | $10^{-1}$ | 1 | |
| $10^{-14}$ | 14 | $10^{0}$ | 0 | |
| $10^{-15}$ | 15 | $10^{1}$ | −1 | |

Tích số ion của nước thay đổi theo nhiệt độ, vì vậy ở các nhiệt độ khác nhiệt độ phòng, môi trường sẽ là trung tính khi pH của dung dịch lớn hơn hoặc nhỏ hơn 7 (bảng 7.3).

***Bảng 7.3.***

| Nhiệt độ $^oC$ | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 50 | 100 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_{H_2O}.10^{14}$ | 0,11 | 0,29 | 0,68 | 1,0 | 1,46 | 5,47 | 55,0 | 400 |
| pH của môi trường trung tính | 7,48 | 7,27 | 7,08 | 7,0 | 6,92 | 6,63 | 6,13 | 5,7 |

### 7.4.3. XÁC ĐỊNH pH, CHẤT CHỈ THỊ

pH của môi trường có ảnh hưởng to lớn đến rất nhiều phản ứng hoá học và hoá sinh, cũng như đến sự tồn tại của các sinh vật sống trong đó. Vì thế, việc xác định pH của môi trường là một công việc hết sức phổ biến và có một ý nghĩa vô cùng to lớn.

Để xác định pH của dung dịch có hai phương pháp : dùng máy đo pH (pH – meter) và dùng chất chỉ thị màu.

**Máy đo pH (pH – meter)** thực chất là dụng cụ đo sức điện động của một pin gồm một điện cực calomen và một điện cực thuỷ tinh nhúng vào dung dịch cần đo (xem mục 9.1.5b). Vì sức điện động của pin này tỉ lệ với nồng độ ion $H^+$, tức phụ thuộc pH, do đó, máy sẽ tự động chuyển giá trị sức điện động đo được thành số chỉ pH của dung dịch. Máy đo pH cho kết quả nhanh chóng và chính xác, vì thế nó đã trở thành công cụ không thể thiếu được và có ưu thế hơn hẳn phương pháp dùng chất chỉ thị trong nhiều lĩnh vực. Tuy nhiên, phương pháp dùng chất chỉ thị vẫn được sử dụng rộng rãi vì nó tương đối đơn giản, thuận tiện và rẻ tiền.

**Chất chỉ thị màu** là những axit hoặc bazơ hữu cơ yếu và đặc biệt là dạng phân tử có màu khác với màu của bazơ liên hợp hoặc axit liên hợp với chúng. Vì vậy, các chất này có màu biến đổi tuỳ theo nồng độ của ion $H_3O^+$ trong dung dịch.

Thí dụ : Chất heliantin có màu đỏ, còn bazơ liên hợp của nó có màu vàng.

$$\underset{\text{màu đỏ}}{p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4SO_3H\text{-}p} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{màu vàng}}{p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4SO_3^-\text{-}p} + H_3O^+$$

Nếu kí hiệu chất chỉ thị màu là HInd thì màu của HInd phải khác màu của ion $Ind^-$ và trong dung dịch nước ta có cân bằng :

$$HInd + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+$$

$$K_{HInd} = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

$$pH = pK_{HInd} - lg\frac{[HInd]}{Ind^-}$$

Nếu $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \geq 10$ thì ta sẽ chỉ thấy được màu của dạng HInd. Lúc đó, ứng với $pH \leq pK_{HInd} - 1$.

Nếu $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \leq 10$ thì ta sẽ chỉ thấy được màu của dạng $Ind^-$. Tức là ứng với $pH \geq pK_{HInd} + 1$.

Vậy là chỉ thị sẽ đổi màu trong khoảng từ $pH = pK_{HInd} - 1$ đến $pH = pK_{HInd} + 1$, tức là trong khoảng 2 đơn vị pH.

Khoảng giá trị pH từ $pK_{HInd} - 1$ đến $pH = pK_{HInd} + 1$ được gọi là *khoảng đổi màu của chất chỉ thị.*

Thí dụ, phenolphtalein trong môi trường $pH \leq 8,3$ tồn tại chủ yếu ở dạng axit không màu, còn khi $pH \geq 10$ thì nó tồn tại chủ yếu ở dạng bazơ màu đỏ. Ở khoảng pH từ 8,3 đến 10 nó chuyển từ không màu đến màu hồng. Người ta tổng hợp ra nhiều chỉ thị màu khác nhau sao cho khoảng chuyển màu của chúng lấp đầy thang pH (0–14). Một số trong chúng được nêu ra ở bảng 7.4.

***Bảng 7.4.*** **Một số chỉ thị màu thông thường**

| Chất chỉ thị | Màu của dạng axit | Khoảng pH chuyển màu | Màu của dạng bazơ |
|---|---|---|---|
| axit picric | không màu | 0,1 – 0,8 | vàng |
| p-metyl đỏ | đỏ | 1,2 – 2,8 | vàng |
| thimol xanh (axit) | đỏ | 1,0 – 3,0 | vàng |
| bromphenol xanh | vàng | 3,0 – 4,6 | xanh |
| Đỏ công gô | xanh | 3,0 – 5,0 | đỏ |
| Metyl dacam | đỏ | 3,1 – 4,4 | vàng |
| alizarin đỏ S | vàng | 3,7 –5,0 | đỏ thắm |
| bromcrezon xanh | vàng | 3,8 – 5,4 | xanh da trời |
| metyl đỏ | đỏ | 4,2 – 6,2 | vàng |
| metyl đỏ thắm | đỏ thắm | 4,8 – 5,4 | vàng |
| p-nitrophenol | không màu | 5,0 – 7,0 | vàng |
| quỳ | đỏ | 5,0 – 8,0 | xanh |

| Chất chỉ thị | Màu của dạng axit | Khoảng pH chuyển màu | Màu của dạng bazơ |
|---|---|---|---|
| bromcrezol thẩm | vàng | 5,2 – 6,8 | đỏ thẩm |
| bromthimol xanh | vàng | 6,0 – 7,6 | xanh |
| briliăng vàng | vàng | 6,6 – 8,0 | da cam |
| phenol đỏ | vàng | 6,7 – 8,4 | đỏ |
| m-crezol đỏ | vàng | 7,6 – 9,2 | đỏ tía |
| thimol xanh (kiềm) | vàng | 8,0 – 9,6 | xanh |
| phenolphtalein | không màu | 8,3 –10,0 | hồng tím |
| thimolphtalein | không màu | 9,3 –10,5 | xanh da trời |
| alizarin vàng | vàng | 10,1 – 11,1 | đỏ |
| mitramin | không màu | 11,0 –13,0 | da cam |
| malachir xanh | xanh | 11,4 – 13,0 | không màu |
| trinitrobenzen | không màu | 12,0 – 14,0 | da cam |

Người ta thường thấm chất chỉ thị lên các băng giấy để dùng thử pH của môi trường, thí dụ giấy quỳ tím, quỳ xanh ... Giấy pH "vạn năng" chứa vài chất chỉ thị khác nhau nên sẽ cho các màu đặc trưng đối với mỗi khoảng hẹp trên thang pH. Khi muốn xác định pH, chỉ việc nhúng giấy pH vạn năng vào môi trường rồi so sánh màu hiện lên với màu chuẩn đã in sẵn trên bìa để đọc giá trị pH (phương pháp so màu).

Chất chỉ thị màu còn dùng để phát hiện ra điểm tương đương trong phép chuẩn độ axit – bazơ (xem mục 7.10.2).

### 7.4.4. LỰC AXIT

*a) Lực axit*

Lực axit (độ mạnh yếu của axit) của axit proton trong dung dịch nước được xác định bởi mức độ diễn biến của cân bằng sau :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (7.6a)$$

$$K = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[H_2O].[HA]} \qquad (7.6b)$$

Vì $[H_2O]$ thay đổi không đáng kể nên có thể gộp vào hằng số K để thành $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} \text{ hoặc có thể viết đơn giản là } K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \quad (7.6c)$$

$K_a$ đặc trưng định lượng cho sự phân li của axit theo phương trình 7.6a. $K_a$ được gọi là **hằng số axit**. Ở một nhiệt độ nhất định, *$K_a$ càng lớn (axit phân li càng nhiều) thì axit càng mạnh*. Do đó, có thể dùng $K_a$ để đặc trưng định lượng cho độ mạnh của axit.

Các axit mạnh hơn $H_3O^+$ (xem bảng 7.1) phân li hầu như hoàn toàn trong nước. Chẳng hạn, đối với axit clohiđric :

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Trong dung dịch chỉ tồn tại các ion $Cl^-$, $H_3O^+$, không có phân tử HCl. Vì vậy, không thể xác định được hằng số axit của axit clohiđric.

Các axit yếu, thường phản ứng rất ít với nước, trong dung dịch nồng độ ion $H_3O^+$ và $A^-$ nhỏ, nồng độ HA lớn nên $K_a$ nhỏ. Vì vậy, để so sánh lực axit của chúng, ngoài việc sử dụng giá trị $K_a$, để thuận tiện hơn, người ta còn thường dùng giá trị $pK_a$ :

$$pK_a = -\lg K_a = pH - \lg\frac{[A^-]}{[HA]} \quad (7.6d)$$

Ngược với khi dùng $K_a$, *giá trị $pK_a$ càng lớn thì axit càng yếu.*

Đối với các axit mạnh, $K_a \geq 1$, do đó $pK_a < 1$, tức $pK_a$ có giá trị âm (xem mục 7.6.3).

Các giá trị $K_a$ và $pK_a$ đối với một số axit yếu được chỉ ra ở bảng sau :

***Bảng 7.5.* Các giá trị $K_a$ và $pK_a$ đối với một số axit yếu ở 25 °C**

| axit | $K_a$ | $pK_a$ | axit | $K_a$ | $pK_a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $HSO_4^-$ | $1{,}0.10^{-2}$ | 2,00 | $H_2PO_4^-$ | $6{,}31.10^{-8}$ | 7,20 |
| $H_3PO_4$ | $7{,}5{,}10^{-3}$ | 2,12 | $NH_4^-$ | $5{,}50.10^{-10}$ | 9,30 |
| $HNO_2$ | $7{,}2.10^{-4}$ | 3,14 | HCN | $6{,}5.10^{-10}$ | 9,19 |
| HF | $6{,}5.10^{-4}$ | 3,19 | $HPO_4^-$ | $1{,}26.10^{-12}$ | 11,90 |
| $CH_3COOH$ | $4{,}75.10^{-5}$ | 4,757 | $HS^-$ | $3{,}00.10^{-13}$ | 12,50 |
| $CO_2 + H_2O$ ($H_2CO_3$) | $4{,}5.10^{-7}$ | 6,35 | | | |
| $H_2S$ | $1{,}0.10^{-7}$ | 7,00 | | | |

Dựa vào bảng 7.5 ta thấy, axit $HSO_4^-$ mạnh hơn axit $H_3PO_4$ và axit $H_3PO_4$ lại mạnh hơn axit $HNO_2$ ... Đối với axit đa chức, quá trình phân li của mỗi nấc sẽ tương ứng với một giá trị $K_a$ nhất định và $K_{a_1} > K_{a_2} > \ldots > K_{a_n}$ . Thí dụ đối với axit $H_3PO_4$ : $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$ .

Đối với các axit yếu cả hai đại lượng hằng số axit $K_a$ và độ điện li $\alpha$ đều có giá trị nhỏ hơn nhiều so với 1. Tuy nhiên, chúng có những điểm khác nhau cơ bản là : giá trị $K_a$ đối với một axit không thay đổi theo nồng độ, còn giá trị độ điện li $\alpha$ lại phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch. Thí dụ : đối với axit axetic khi nồng độ giảm từ 0,1 mol/l xuống 0,01 mol/l thì độ điện li $\alpha$ tăng từ 1,3 lên 4,3 % :

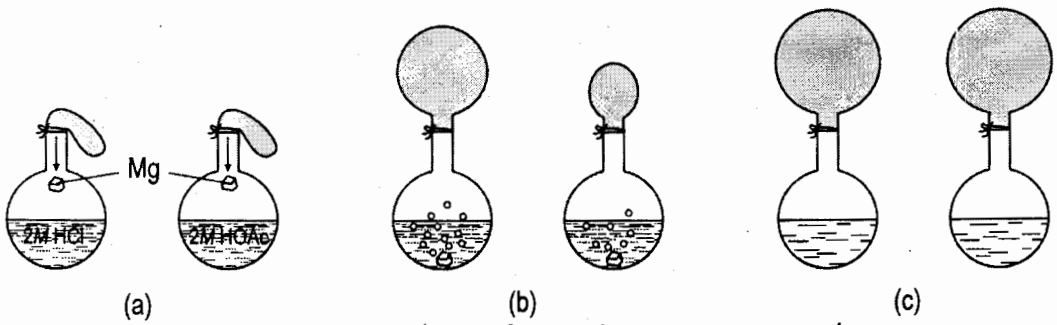
| Nồng độ (mol/l) | $\alpha$ (%) | $[H^+]$ | pH |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 1,3 | 0,0013 | 2,88 |
| 0,01 | 4,3 | 0,0004 | 3,88 |

Sở dĩ như vậy là vì giảm nồng độ axit tức là đã tăng nồng độ nước làm cho cân bằng (7.6a) chuyển dịch về phía phân li thêm (theo nguyên lí Lơ Sa-tơ-liê) dẫn tới tăng $\alpha$. Tuy vậy, sự pha loãng dung dịch đã làm giảm nồng độ ion $H^+$ trong dung dịch từ 0,0013 mol/l xuống còn 0,0004 mol/l nghĩa là làm cho dung dịch kém axit đi (pH tăng từ 2,88 lên 3,88).

Độ mạnh hay yếu của axit biểu hiện ra ở tốc độ các phản ứng có sự tham gia của ion $H^+$. Điều đó có thể thấy rõ khi xem xét tốc độ phản ứng của kim loại tác dụng với axit, chẳng hạn :

$$Mg_{(r)} + 2H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + H_2 \uparrow$$

Cho những thể tích như nhau của 2 dung dịch HCl 2M và $CH_3COOH$ 2M vào hai bình cầu giống nhau. Bịt kín miệng bình bằng hai bóng cao su giống nhau chứa hai mẩu magie có khối lượng và hình dạng như nhau. Cho hai mẩu magie rơi vào dung dịch axit cùng một lúc (hình 7.5a). Một lát sau sẽ thấy bóng cao su ở bình chứa dung dịch HCl phồng lên to hơn bóng cao su ở bình chứa dung dịch $CH_3COOH$ (hình 7.5b). Rõ ràng tốc độ thoát khí hiđro từ dung dịch axit mạnh lớn hơn từ axit yếu. Tất nhiên, nếu theo dõi thí nghiệm đến cùng thì thể tích hiđro thoát ra ở cả hai bên sẽ là như nhau. (hình 7.5.c).




**Hình 7.5.** So sánh tốc độ phản ứng của axit mạnh và axit yếu
a) Khởi đầu, b) Sau vài giây, c) Kết thúc

*b) Xác định hằng số axit*

Hằng số axit có thể được xác định theo nhiều phương pháp khác nhau : Dựa vào độ điện li của axit xác định được bằng thực nghiệm (xem mục 6.4.3).

Thí dụ : ở 25 °C, dung dịch axit $CH_3COOH$ 0,01M có độ điện li $\alpha = 4,3\%$. Hãy tính hằng số axit $K_a$ của axit axetic ở 25 °C.

Theo hệ thức (6.22) liên hệ giữa hằng số phân li $K_a$ và độ điện li $\alpha$ ta có :

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow K_a = \frac{0,01.(0,043)^2}{1-0,043}$$

$$K_a = 1,8.10^{-5}$$

Hằng số axit có thể tính theo phương pháp lập chu trình Booc – Habơ dựa trên các dữ kiện nhiệt động như : năng lượng ion hoá, ái lực electron, nhiệt hiđrat hoá, nhiệt hoà tan, năng lượng tự do Gip ... Sau đó từ phương trình :

$$\Delta G^o = -RT\ln K_a$$

ta xác định được hằng số axit $K_a$.

*c) Xác định nồng độ các tiểu phân trong dung dịch axit*

Các axit mạnh phân li hầu như hoàn toàn ($\alpha \approx 1$) nên đối với dung dịch loãng của chúng, chỉ cần biết nồng độ ban đầu là có thể tính được nồng độ của các ion khác và pH của dung dịch. Các axit yếu điện li không hoàn toàn ($\alpha < 1$), vì thế đối với chúng, ngoài nồng độ ban đầu, còn cần biết một trong 3 đại lượng là $K_a$, pH hoặc $\alpha$ thì mới tính được các đại lượng còn lại và tính được nồng độ các tiểu phân có trong dung dịch. Thí dụ, ta có thể tính $[H^+]$, $[A^-]$ và pH của dung dịch axit HA có nồng độ ban đầu là C mol/l như sau :

*Trường hợp HA là axit mạnh :* HA điện li hoàn toàn trong dung dịch :

$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$

Nếu nồng độ chất tan C không quá nhỏ, ta có thể bỏ qua nồng độ $H^+$ (chính xác là $H_3O^+$) do quá trình tự ion hoá của nước. Khi đó : $[H^+] = [A^-] = C$ (mol/l).

và $$pH = -\lg C \qquad (7.7)$$

*Thí dụ :* Hãy tính $[H^+]$, $[Cl^-]$ và pH của dung dịch HCl 0,01 M.

*Giải :* Trong dung dịch nước, HCl phân li hoàn toàn theo phương trình sau :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$[H^+] = [Cl^-] = 0,01M$

$pH = -\lg[H^+] \rightarrow pH = -\lg 1.10^{-2} = 2.$

*Trường hợp HA là axit yếu :*

HA phân li thuận nghịch trong dung dịch, nước cũng tự ion hoá :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a \quad (a)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_{H_2O} \quad (b)$$

Ở đây 4 nồng độ $[H^+]$, $[A^-]$, [HA] và $[OH^-]$ liên quan với nhau nên về nguyên tắc, muốn tìm nồng độ của 4 tiểu phân đó và pH của dung dịch phải giải hệ 4 phương trình sau :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (1)$$

$$K_{H_2O} = [H^+].[OH^-] \qquad (2)$$

$C = [HA] + [A^-]$ (phương trình bảo toàn khối lượng) (3)

$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$. (4)

Trong thực tế, chỉ khi axit quá yếu, tức là $K_a$ xấp xỉ bằng hoặc nhỏ hơn $K_{H_2O}$ $(10^{-14})$ thì mới cần xét đến sự phân li của nước (quá trình b), còn nếu axit không quá yếu tức là $K_a$ lớn hơn nhiều so với $K_{H_2O}$ $(10^{-14})$ thì sự phân li của nước có thể bỏ qua.

Khi đó ta chỉ xét quá trình (a). Ta lập phương trình (1) như sau :

| | $HA \rightleftharpoons$ | $H^+ +$ | $A^-$ (a) |
|---|---|---|---|
| nồng độ ban đầu (C mol/l) | C | 0 | 0 |
| biến thiên nồng độ | − x | + x | + x |
| nồng độ cân bằng | C − x | x | x |

Vì bỏ qua sự phân li của nước nên nồng độ cân bằng của $[H^+] = [A^-] = x$ mol/l và $[HA] = C - x$. Thay các giá trị nồng độ vào biểu thức 7.6c ta được : $K_a = \frac{x^2}{C-x}$ (7.8a)

Có hai trường hợp sau :

- Nếu $K_a$ nhỏ và nếu nồng độ axit C không quá nhỏ thì $[H^+] << C$, do đó có thể coi : $C - [H^+] = C - x \approx C$.

*Trường hợp HA là axit yếu :*

HA phân li thuận nghịch trong dung dịch, nước cũng tự ion hoá :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a \quad (a)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_{H_2O} \quad (b)$$

Ở đây 4 nồng độ $[H^+]$, $[A^-]$, [HA] và $[OH^-]$ liên quan với nhau nên về nguyên tắc, muốn tìm nồng độ của 4 tiểu phân đó và pH của dung dịch phải giải hệ 4 phương trình sau :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (1)$$

$$K_{H_2O} = [H^+].[OH^-] \qquad (2)$$

$C = [HA] + [A^-]$ (phương trình bảo toàn khối lượng) (3)

$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$. (4)

Trong thực tế, chỉ khi axit quá yếu, tức là $K_a$ xấp xỉ bằng hoặc nhỏ hơn $K_{H_2O}$ $(10^{-14})$ thì mới cần xét đến sự phân li của nước (quá trình b), còn nếu axit không quá yếu tức là $K_a$ lớn hơn nhiều so với $K_{H_2O}$ $(10^{-14})$ thì sự phân li của nước có thể bỏ qua.

Khi đó ta chỉ xét quá trình (a). Ta lập phương trình (1) như sau :

| | $HA \rightleftharpoons$ | $H^+ +$ | $A^-$ | (a) |
|---|---|---|---|---|
| nồng độ ban đầu (C mol/l) | C | 0 | 0 | |
| biến thiên nồng độ | $-x$ | $+x$ | $+x$ | |
| nồng độ cân bằng | $C-x$ | x | x | |

Vì bỏ qua sự phân li của nước nên nồng độ cân bằng của $[H^+] = [A^-] = x$ mol/l và $[HA] = C - x$. Thay các giá trị nồng độ vào biểu thức 7.6c ta được : $K_a = \frac{x^2}{C-x}$ (7.8a)

Có hai trường hợp sau :

- Nếu $K_a$ nhỏ và nếu nồng độ axit C không quá nhỏ thì $[H^+] << C$, do đó có thể coi : $C - [H^+] = C - x \approx C$.

Khi đó : $x = [H^+] = [A^-] = \sqrt{K_a.C}$

suy ra : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - lgC)$ (7.8b)

▪ Nếu $K_a$ không nhỏ, giá trị $K_a$ và nồng độ C không quá khác nhau, thì từ (7.8a) phải giải phương trình bậc hai đầy đủ :

$x^2 + K_a x - K_a C = 0$ tức là $[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C = 0$ (7.8c)

để tìm nồng độ $[H^+]$.

Trong cả hai trường hợp, khi đã tính được pH hoặc $[H^+]$, ta dễ dàng tính được $[A^-]$ và [HA].

Thí dụ : Tính $[H^+]$, $[A^-]$, [HA] và pH của các dung dịch sau :

1) HCN 0,1 M có $pK_a = 9,19$ ;

2) $HClO_2$ 0,1 M có $pK_a = 1,96$ ;

3) HF 0,1 M có $pK_a = 3,19$.

*Giải*

1. Đối với HCN : Trước hết ta có nhận xét như sau : $pK_a = 9,19$, suy ra $K_a = 10^{-9,19}$

Thứ nhất, $K_a$ của HCN lớn hơn rất nhiều so với $K_{H_2O}$ nên ta bỏ qua sự phân li của $H_2O$. Thứ hai, vì giá trị $K_a$ nhỏ, mức độ phân li của HCN rất nhỏ, do đó có thể coi $C - [H^+] \approx C$. Khi đó áp dụng công thức 7.8b ta có :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - lgC) = \frac{1}{2}(9,19 + 1) \sim 5,1$$

$[A^-] = [H^+] = 10^{-5,1} = 7,9.10^{-6}$ M.

$[HA] = 10^{-1} - 7,9.10^{-6} \sim 10^{-1}$ (phù hợp với giả thiết đã nêu ra là $C - x \sim C$)

2) Đối với $HClO_2$ : $pK_a = 1,96$ tức là $K_a = 10^{-1,96}$.

Thứ nhất $K_a$ rất lớn so với $10^{-14}$, do đó bỏ qua sự phân li của nước. Thứ hai, $K_a$ không phải là nhỏ và cũng không khác nhiều so với C ($10^{-1}$ M), do đó phải giải phương trình bậc hai 7.8c :

$$x^2 + 10^{-1,96} - 10^{-2,96} = 0$$

$$x = 2,8.10^{-2}$$

Ta được $[H^+] = [A^-] = 2{,}8.10^{-2}M$ và pH = 1,55 ; Ta thấy rằng $[H^+]$ và $[A^-]$ chỉ nhỏ thua $C_{HClO_2}$ chưa tới 4 lần, do đó khi tính [HA] không thể bỏ qua chúng được :

$[HA] = 10^{-1} - 2{,}8.10^{-2} = 7{,}2.10^{-2}$ M.

3) Đối với HF :

$lgK_a = -(3{,}19) = 0{,}81 - 4 \rightarrow K_a = 6{,}5.10^{-4}$

Tương tự, như đối với $HClO_2$, phải giải phương trình bậc hai :

$[H^+]^2 + 6{,}5.10^{-4}[H^+] - 6{,}5.10^{-5} = 0$

ta được $[H^+] = [A^-] = 7{,}7.10^{-3}M \rightarrow pH = 2{,}11$ ; $[HA] = 10^{-1} - 7{,}7.10^{-3} = 9{,}23.10^{-2}M$.

Trong 3 trường hợp trên, dung dịch axit cloro 0,1M có pH nhỏ nhất tức nồng độ ion $H^+$ lớn nhất, nó là dung dịch axit mạnh nhất. Axit xianhiđric 0,1M có pH lớn nhất, nó là dung dịch axit yếu nhất. Vì 3 dung dịch axit đã cho đều có nồng độ như nhau, do đó có thể thấy ngay rằng *axit nào có $pK_a$ càng nhỏ ($K_a$ càng lớn) thì sẽ có pH càng nhỏ tức nồng độ $[H^+]$ càng lớn.*

### 7.4.5. LỰC BAZƠ

*a) Lực bazơ*

Bazơ quen thuộc nhất là ion hiđroxyl $OH^-$. Nó được tạo ra do sự phân li của các hiđroxit kim loại, hoặc do phản ứng chiếm proton của nước :

$$NaOH\ (r) \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NH_{3(aq)} + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF_{(aq)} + OH^-$$

Hiđroxit của các kim loại kiềm, kiềm thổ (trừ Be) đều là những bazơ mạnh. Trong đó, NaOH, KOH, và $Ca(OH)_2$ được dùng phổ biến nhất. Các bazơ mạnh phân li hoàn toàn trong nước nên tạo ra dung dịch chứa ion hiđroxyl với nồng độ lớn. Các bazơ yếu chỉ tạo ra dung dịch chứa ion hiđroxyl với nồng độ nhỏ. Để biểu diễn lực bazơ (độ mạnh yếu của bazơ) người ta cũng sử dụng hằng số bazơ $K_b$.

Đối với các hiđroxit kim loại :

$$M(OH)_n \rightleftharpoons M^{n+} + nOH^-$$

$$K_b = \frac{[M^{n+}][OH^-]^n}{[M(OH)_n]} \qquad (7.9\ a)$$

Đối với các bazơ nhận proton từ nước (kí hiệu là B), ta có :

$$B_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \quad (7.9b)$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (7.9\,c)$$

Hằng số bazơ $K_b$ thường nhỏ, nên để thuận tiện người ta cũng dùng đại lượng $pK_b$ :

$$pK_b = -\lg K_b = \lg \frac{1}{K_b} \quad (7.10)$$

*Ở một nhiệt độ nhất định, giá trị $K_b$ càng lớn ($pK_b$ càng nhỏ) thì bazơ càng mạnh, $K_b$ càng nhỏ ($pK_b$ càng lớn) thì bazơ càng yếu.* Bảng 7.6 cho biết giá trị $K_b$ và $pK_b$ của một số bazơ thường gặp. Ion $OH^-$ phản ứng với nước lại tạo ra nước và chính nó :

$$OH^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2O$$

Nên khi áp dụng biểu thức (7.9b) (ion $OH^-$ đóng vai trò bazơ B) thì ta được $K_b$ của $OH^-$ bằng 1.

***Bảng 7.6.* Hằng số bazơ $K_b$ và $pK_b$ đối với một số bazơ yếu ở 25 °C**

| bazơ | $K_b$ | $pK_b$ | bazơ | $K_b$ | $pK_b$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $OH^-$ | 1 | 0 | $NH_3$ | $1,8.10^{-5}$ | 4,75 |
| $S^{2-}$ | $7,7.10^{-2}$ | 1,1 | $C_6H_5NH_2$ | $4,2.10^{-10}$ | 9,38 |
| $(C_2H_5)_3N$ | $5,2.10^{-4}$ | 3,28 | $CH_3COO^-$ | $5,7.10^{-10}$ | 9,24 |
| $CO_3^{2-}$ | $2,4.10^{-4}$ | 3,62 | $F^-$ | $1,5.10^{-11}$ | 10,82 |
| $(CH_3)_3N$ | $6,3.10^{-5}$ | 4,20 | $NO_3^-$ | $4,0.10^{-116}$ | 15,4 |
| $CN^-$ | $1,39.10^{-5}$ | 4,70 | $Cl^-$ | $3.10^{-23}$ | 22,5 |

Bảng 7.6 cho thấy anion của các axit yếu như $H_2S$, HCN, $H_2CO_3$ là các bazơ tương đối mạnh, còn anion của các axit mạnh như $HNO_3$, HCl là các bazơ rất yếu. Bảng 7.1 thấy $NH_3$, $F^-$ và các bazơ đứng trên $OH^-$ đều là các bazơ yếu hơn $OH^-$ (kí hiệu là B). Vì thế, trong quá trình cạnh tranh để chiếm proton, $OH^-$ luôn thắng chúng, do đó cân bằng sau luôn lệch về phía trái, nghĩa là : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$.

Ngược lại, các bazơ mạnh như $OH^-$ và các chất đứng dưới $OH^-$ trong bảng 7.1 là các bazơ mạnh, do đó, trong phản ứng với nước chúng sẽ chiếm hoàn toàn proton và tạo ra $OH^-$ từ nước :

$$HO^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + OH^-$$

$$NH_2^- + H_2O_{(l)} \longrightarrow NH_{3(k)} + OH^-$$

$$H^- + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_{2(k)} + OH^-$$

$$CH_3^- + H_2O_{(l)} \longrightarrow CH_{4(k)} + OH^-$$

Tóm lại, axit nào cho proton mạnh hơn $H_3O^+$ thì là axit mạnh. Còn $OH^-$ và các bazơ nào nhận proton mạnh hơn $OH^-$ thì là bazơ mạnh.

*b) Xác định nồng độ các tiểu phân trong dung dịch bazơ*

Các bazơ mạnh là chất điện li hoàn toàn trong nước. Vì vậy, chỉ cần biết nồng độ ban đầu của bazơ có thể tính được nồng độ $OH^-$, pOH và pH của dung dịch. Chẳng hạn, ta có bazơ mạnh $M(OH)_n$, nồng độ ban đầu là C (mol/l). Trong dung dịch :

$$M(OH)_n \longrightarrow M^{n+} + nOH^-$$

$$[OH^-] = nC;\ pOH = -\lg(nC) \qquad (7.11a)$$

Khi đó $pH = 14 - pOH$

Suy ra : $$pH = 14 + \lg(nC). \qquad (7.11b)$$

Khác với bazơ mạnh, đối với bazơ yếu ngoài nồng độ ban đầu ra cần phải biết thêm một đại lượng nữa, thí dụ $K_b$ hoặc $pK_b$ thì mới tính được $[OH^-]$, pOH và pH của dung dịch. Chẳng hạn, ta có bazơ yếu B nồng độ ban đầu là C mol/l, hằng số bazơ là $K_b$. Nếu $K_b$ lớn hơn nhiều so với $K_{H_2O}$ ta có thể bỏ qua sự phân li của $H_2O$ và tính $[OH^-]$, pOH, pH như sau :

| | $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ | | |
|---|---|---|---|
| Nồng độ ban đầu, C (mol/l) | C | 0 | 0 |
| Biến thiên nồng độ, (mol/l) | – x | + x | + x |
| Nồng độ cân bằng, (mol/l) | C – x | x | x |

Nghĩa là nồng độ cân bằng của $[BH^+] = [OH^-] = x$ (mol/l), $[B] = C - [OH^-]$ (mol/l)

Khi đó n : $$K_b = \frac{x^2}{C-x} = \frac{[OH^-]^2}{C-[OH^-]} \Rightarrow$$

$$x^2 + K_b x - K_b C = 0 \text{ hay } [OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C = 0 \quad (7.11c)$$

- Nếu $K_b$ không nhỏ, giá trị $K_b$ và nồng độ C không quá khác nhau, thì phải giải phương trình bậc hai (7.11c) để tìm $OH^-$, pOH và pH của dung dịch.

- Nếu $K_b$ nhỏ và nồng độ C không quá nhỏ, ta có thể tính gần đúng như sau : vì $[OH^-] << C$. Nên có thể coi $C - [OH^-] \approx C$

Khi đó : $[OH^-]^2 = K_b.C \rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b.C}$ (7.12a)

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} lgC \quad (7.12b)$$

Suy ra : $$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} lgC \quad (7.12c)$$

*Thí dụ* : Tính $[OH^-]$, pOH, pH của dung dịch $NH_3$ 1,5M biết $K_b$ của $NH_3$ là $1,8.10^{-5}$.

*Giải :*

$$NH_{3(aq)} + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow K_b = \frac{[OH^-]^2}{1,5 - [OH^-]}$$

Vì $K_b$ nhỏ, nồng độ 1,5M không quá bé nên $1,5 - [OH^-] \approx 1,5$. Áp dụng công thức 7.12a ta có :

$$[OH^-] = \sqrt{1,5.1,8.10^{-5}} = 5,2.10^{-3} \text{ (M)}.$$

$pOH = -lg(5,2.10^{-3}) = 2,28$ (có thể dùng công thức 7.12b)

$pH = 14 - pOH = 14 - 2,28 = 11,72$ (có thể dùng công thức 7.12c)

### 7.4.6. MỐI QUAN HỆ GIỮA LỰC CỦA AXIT VÀ LỰC CỦA BAZƠ LIÊN HỢP VỚI NÓ

Ở mục 7.3 chúng ta đã thấy trong dung dịch nước, axit khi phân li thì tạo ra bazơ liên hợp với nó. Ta hãy xét mối quan hệ giữa lực của axit HA và lực của bazơ liên hợp $A^-$ :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Nhân $K_a$ với $K_b$ ta được :

$$K_a.K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}.\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

Ở 25 °C (298 K) sẽ có : $K_a.K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$ (7.13 a)

Suy ra : $pK_a + pK_b = 14$ (7.13b)

Trong các dung môi khác nước, đối với một cặp axit – bazơ liên hợp, cũng có các hệ thức tương tự.

Đối với cặp bazơ và axit liên hợp $B/BH^+$ trong nước cũng có các hệ thức tương tự như đối với cặp axit – bazơ liên hợp $HA/A^-$ :

$$K_{a(BH^+)}.K_{b(B)} = 10^{-14} \quad (7.14a)$$

và $$pK_{a(BH^+)} + pK_{b(B)} = 14 \quad (7.14b)$$

Các biểu thức 7.13a và 7.13b, 7.14a và 7.14b cho thấy, nếu $K_a$ càng lớn (tức axit càng mạnh), thì $K_b$ càng nhỏ, tức là bazơ liên hợp với nó càng yếu. Ngược lại, nếu $K_b$ càng lớn, (tức là bazơ càng mạnh) thì $K_a$ càng nhỏ, nghĩa là axit liên hợp với nó càng yếu. Biết $pK_a$ có thể tính $pK_b$ và ngược lại. Vì thế, đối với các bazơ hữu cơ (amin chẳng hạn) trong các bảng tra cứu, người ta thường cho giá trị $K_a$ hoặc $pK_a$ của axit liên hợp với chúng. Thí dụ :

| Bazơ | $CH_3CH_2NH_2$ | $(CH_3NH_2)_2NH$ | $(CH_3CH_2)_3N$ | $C_6H_5NH_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $pK_a$ $(BH^+)$ | 10,67 | 10,98 | 10,72 | 4,62 |

## 7.4.7. NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN LỰC AXIT VÀ BAZƠ BRONSTET

Nói đến lực axit trong dung dịch nước chính là xét xem phân tử phân li ra proton dễ hay khó. Còn về lực bazơ thì phụ thuộc vào khả năng của phân tử phân li ra ion $OH^-$ hoặc khả năng nhận proton mạnh hay yếu. Để giải thích sự biến đổi lực axit và bazơ ta cần xét xem hiệu ứng của độ âm điện, bán kính nguyên tử và năng lượng liên kết.

*a) Hiđrua phi kim (E –H)*

Độ âm điện tăng, lực axit tăng →

Năng lượng liên kết giảm, lực axit tăng ↓

| Nhóm IVA | Nhóm VA | Nhóm VIA | Nhóm VIIA |
|---|---|---|---|
| $CH_4$<br>$pK_a \approx 50$ | $NH_3$<br>$pK_a = 33$ | $H_2O$<br>$pK_a = 14$ | HF<br>$pK_a = 3,18$ |
| $SiH_4$<br>– | $PH_3$<br>$pK_a = 27$ | $H_2S$<br>$pK_a = 7$ | HCl<br>$pK_a = -7$ |
| – | $AsH_3$<br>– | $H_2Se$<br>$pK_a = 4$ | HBr<br>$pK_a = -9$ |
| – | – | $H_2Te$<br>$pK_a = 3$ | HI<br>$pK_a = -11$ |

– Dọc theo chu kì , lực axit của các hiđrua phi kim tăng (bảng trên). Chính độ âm điện của phi kim E xác định xu hướng đó. Bởi vì khi độ âm điện của E tăng, mật độ electron quanh H bị giảm mạnh, liên kết E – H trở nên phân cực hơn. Kết quả là $H^+$ dễ chuyển tới nguyên tử O của các phân tử nước bao quanh. Trong dung dịch nước, các hiđrua từ nhóm IIIA đến nhóm VA không phải là axit, hoặc là axit rất yếu, nhưng từ nhóm VIA và VIIA thì lực axit tăng lên. Chẳng hạn, HCl là axit mạnh hơn $H_2S$ vì độ âm điện của Cl (3,0) lớn hơn của S (2,5).

Dọc theo nhóm, từ trên xuống lực axit của các hiđrua phi kim tăng (bảng trên). Chính năng lượng liên kết E – H xác định xu hướng này. Bởi vì khi bán kính phi kim E tăng lên, độ dài liên kết E – H tăng theo và độ bền liên kết giảm dần, do đó khả năng tách $H^+$ cũng tăng. Chẳng hạn, lực axit dự đoán sẽ tăng theo trật tự :

$$HF << HCl < HBr < HI$$

Khuynh hướng tương tự cũng thấy ở các hiđrua nhóm VIA.

$$H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te.$$

Thực tế cho thấy trong dung dịch nước, các axit HCl, HBr và HI đều là các axit mạnh. Lực axit của chúng và của các axit mạnh khác trong nước là như nhau (xem mục 7.5.1.b và bảng 7.11). Đó là do lực bazơ của nước mạnh, nên nước có hiệu ứng san bằng lực axit của các axit mạnh. Khi dùng dung môi kém bazơ hơn nước, chẳng hạn, axit axetic khan (xem mục 7.6.2 thì sẽ thấy trật tự về lực axit đúng như dự đoán.

*b) Axit và bazơ chứa oxi*

Các hợp chất chứa nhóm E – O – H có thể là axit, bazơ hoặc lưỡng tính tuỳ thuộc vào vị trí của E trong bảng tuần hoàn và vào độ âm điện của E. Hiđroxit của các kim loại tiêu biểu nhóm I và II như NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ ... là những bazơ mạnh vì liên kết

ở các hợp chất này có thể xem như liên kết ion, nên chúng dễ dàng phân li thành $OH^-$. Khi độ âm điện của E tăng lên thì liên kết giữa E và OH trở thành cộng hoá trị, làm cho liên kết O – H trở nên phân cực đến mức $H^+$ của nó có thể kết hợp với $H_2O$ thành ion $H_3O^+$ trong nước, nghĩa là hợp chất thể hiện tính chất axit. Thí dụ :

$$H - O - Cl_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$$

Đối với các oxi axit $(HO)_nEO_m$, hai yếu tố xác định lực axit của chúng là độ âm điện của phi kim trung tâm E và số nguyên tử oxi (giá trị m) liên kết với E.

Đối với các oxi axit có cùng số nguyên tử O quanh E thì lực axit tăng theo độ âm điện của E (Bảng 7.7), chẳng hạn, lực axit giảm theo trật tự : HOCl > HOBr >HOI.

Tương tự có : lực axit của $(HO)_2SO_2 > (HO)_2SeO_2$

lực axit của $(HO)_3PO > (HO)_3AsO$

Bởi vì độ âm điện của E càng tăng thì liên kết O – H càng phân cực hơn, càng dễ phân li ra $H^+$.

Đối với các oxi axit có số nguyên tử O ở quanh E khác nhau, thì lực axit tăng theo số nguyên tử oxi (Bảng 7.7) chỉ ra sự biến đổi lực axit của một số oxi axit khi m tăng dần). Bởi vì nguyên tố oxi có độ âm điện lớn, nó hút electron khỏi E làm cho liên kết O – H phân cực hơn, do đó, càng nhiều nguyên tử O thì càng dễ phân li ra $H^+$. Thật vậy, từ bảng 7.7 ta thấy lực axit của $(HO)Cl < (HO)ClO < (HO)ClO_2 < (HO)ClO_3$.

Tương tự, lực axit của $(HO)NO < (HO)NO_2$; $(HO)_2SO < (HO)_2SO_2$.

***Bảng 7.7.*** **Sự biến đổi lực của một số oxi axit $(HO)_nEO_m$ trong nước theo giá trị của m (các giá trị pK < 0 là các giá trị $pK_a$ quy đổi về dung dịch nước)**

| m = 0<br>axit rất yếu<br>$pK_a = 7 \div 11$ | m = 1<br>Axit yếu và trung bình<br>$pK_a = 2 \div 4$ | m = 2<br>Axit mạnh<br>$pK_a < 1$ | m = 3<br>Axit rất mạnh<br>$pK_a < 0$ |
|---|---|---|---|
| $(HO)_3B$ ($pK_a = 9,22$) | | | |
| $(HO)_4Si$ ($pK_a = 9,7$) | $(HO)NO$ ($pK_a = 3,3$) | $(HO)NO_2$ ($pK_a = -1,4$) | |
| $(HO)_3As$ ($pK_a = 9,30$ | $(HO)_3AsO$ ($pK_a = 3,5$) | | |
| | $(HO)_2SO$ ($pK_a = 1,87$) | $(HO)_2SO_2$ ($pK_a = -2$) | |
| | $(HO)_2SeO$ ($pK_a = 2,62$) | $(HO)_2SeO_2$ ($pK_a = -3$) | |
| $(HO)_6Te$ ($pK_a = 8,8$) | $(HO)_2TeO$ ($pK_a = 3,5$) | | |
| $(HO)Cl$ ($pK_a = 7,5$) | $(HO)ClO$ ($pK_a = 1,94$) | $(HO)ClO_2$ ($pK_a \approx -1$) | $(HO)ClO_3$ ($pK_a = -10$) |
| $(HO)Br$ ($pK_a = 8,68$) | | $HOBrO_2$ ($pK_a = 0,7$) | $(HO)MnO_3$ ($pK_a = -2,3$) |
| $(HO)I$ ($pK_a = 10,63$) | | | |

Đối với các oxi axit đa chức, phân li theo nhiều nấc. Giá trị của các hằng số axit theo các nấc tỉ lệ với nhau gần theo các luỹ thừa sau :

$$K_{a_1} : K_{a_2} : K_{a_3} ... = 1 : 10^{-5} : 10^{-10} ...$$

Thí dụ, đối với axit photphoric :

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = 7{,}5.10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 6{,}31.10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = 1{,}26.10^{-12}$$

Điều này có thể giải thích do yếu tố tĩnh điện : Khi điện tích âm tăng lên thì sự nhường proton càng khó khăn hơn.

Khi nguyên tử E của nhóm E – O – H hút electron một cách trung bình thì hợp chất có thể hoạt động như một axit hoặc như một bazơ. Thí dụ như $Al(OH)_3$ :

$$Al(OH)_{3(r)} + 3H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3H_2O_{(l)}$$

$$Al(OH)_{3(r)} + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$$

Tính chất lưỡng tính xuất hiện ở các oxit hoặc hiđroxit của các nguyên tố có bán kính cộng hoá trị trung gian và ở trạng thái oxi hoá trung gian như thấy ở các dãy hợp chất sau đây :

– Dọc theo chu kì, tính axit tăng

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $NaOH$ | $Mg(OH)_2$ | $Al(OH)_3$ | $Si(OH)_4$ | $OP(OH)_3$ | $O_2S(OH)_2$ | $O_2Cl(OH)$ |
| bazơ mạnh | bazơ | lưỡng tính | axit yếu | axit | axit mạnh | axit rất mạnh |

– Dọc theo nhóm (cùng số oxi hoá) tính axit giảm.

| $B(OH)_3$ | $Al(OH)_3$ | $Ga(OH)_3$ | $In(OH)_3$ | $Tl(OH)_3$ |
|---|---|---|---|---|
| axit | lưỡng tính | lưỡng tính | bazơ | bazơ |

Cùng một nguyên tố, tính axit tăng khi số oxi hoá tăng.

| $\overset{+2}{Mn}(OH)_2$ | $\overset{+3}{Mn}(OH)_3$ | $\overset{+4}{Mn}O_2$ | $H_3\overset{+5}{Mn}O_4$ | $H_2\overset{+6}{Mn}O_4$ | $H\overset{+7}{Mn}O_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| bazơ | bazơ yếu | lưỡng tính | axit | axit mạnh | axit rất mạnh |

Đối với các oxi axit đa chức, phân li theo nhiều nấc. Giá trị của các hằng số axit theo các nấc tỉ lệ với nhau gần theo các luỹ thừa sau :

$$K_{a_1} : K_{a_2} : K_{a_3} ... = 1 : 10^{-5} : 10^{-10} ...$$

Thí dụ, đối với axit photphoric :

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = 7{,}5.10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 6{,}31.10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = 1{,}26.10^{-12}$$

Điều này có thể giải thích do yếu tố tĩnh điện : Khi điện tích âm tăng lên thì sự nhường proton càng khó khăn hơn.

Khi nguyên tử E của nhóm E – O – H hút electron một cách trung bình thì hợp chất có thể hoạt động như một axit hoặc như một bazơ. Thí dụ như $Al(OH)_3$ :

$$Al(OH)_{3(r)} + 3H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3H_2O_{(l)}$$

$$Al(OH)_{3(r)} + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$$

Tính chất lưỡng tính xuất hiện ở các oxit hoặc hiđroxit của các nguyên tố có bán kính cộng hoá trị trung gian và ở trạng thái oxi hoá trung gian như thấy ở các dãy hợp chất sau đây :

– Dọc theo chu kì, tính axit tăng

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NaOH | $Mg(OH)_2$ | $Al(OH)_3$ | $Si(OH)_4$ | $OP(OH)_3$ | $O_2S(OH)_2$ | $O_2Cl(OH)$ |
| bazơ mạnh | bazơ | lưỡng tính | axit yếu | axit | axit mạnh | axit rất mạnh |

– Dọc theo nhóm (cùng số oxi hoá) tính axit giảm.

| $B(OH)_3$ | $Al(OH)_3$ | $Ga(OH)_3$ | $In(OH)_3$ | $Tl(OH)_3$ |
|---|---|---|---|---|
| axit | lưỡng tính | lưỡng tính | bazơ | bazơ |

Cùng một nguyên tố, tính axit tăng khi số oxi hoá tăng.

| $\overset{+2}{Mn}(OH)_2$ | $\overset{+3}{Mn}(OH)_3$ | $\overset{+4}{Mn}O_2$ | $H_3\overset{+5}{Mn}O_4$ | $H_2\overset{+6}{Mn}O_4$ | $H\overset{+7}{Mn}O_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| bazơ | bazơ yếu | lưỡng tính | axit | axit mạnh | axit rất mạnh |

Sự biến đổi lực bazơ của các anion khó giải thích hơn. Nói chung các anion nhỏ hoặc mang điện tích âm cao như $F^-$, $O^{2-}$, $N^{3-}$, $CO_3^{2-}$ ... thường là các bazơ mạnh hơn so với các anion lớn hoặc mang điện tích âm thấp như $I^-$, $S^{-2}$, $MnO_4^{2-}$,... bởi vì chúng hút proton hoặc liên kết với axit Liuyt mạnh hơn. Căn cứ tốt nhất để dự đoán lực bazơ của các anion là dựa vào axit liên hợp của nó. Anion nào là bazơ liên hợp của axit yếu thì là bazơ mạnh, anion nào là bazơ liên hợp của axit mạnh thì là bazơ yếu (xem bảng 7.1 và 7.12).

*c) Lực axit của các ion kim loại hiđrat hoá*

Dung dịch nước của một số ion kim loại có tính axit bởi vì ion kim loại hiđrat hoá đã chuyển $H^+$ cho nước. Ta xét muối nitrat kim loại $M(NO_3)_n$ khi tan vào nước, cation bị tách ra và bị bao bọc bởi một số nhất định các phân tử nước :

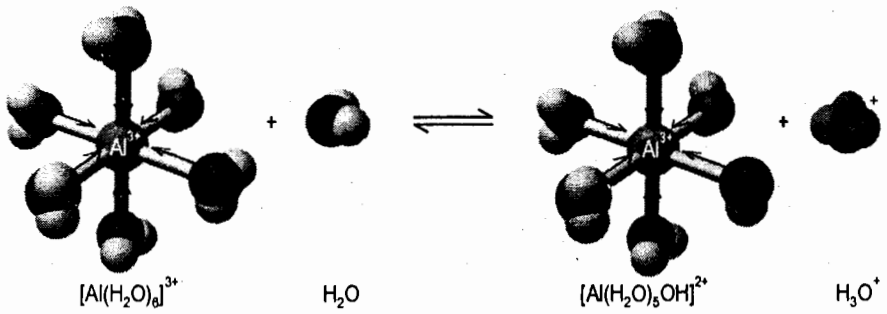
$$M(NO_3)_{n\,(r)} + xH_2O_{(l)} \longrightarrow [M(H_2O)_x]^{n+}_{(aq)} + nNO^-_{3(aq)}$$

Nếu ion kim loại $M^{n+}$ có bán kính lớn, điện tích dương nhỏ (như $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$) thì rất ít ảnh hưởng đến các phân tử $H_2O$ bị hiđrat hoá, do đó hầu như không làm tăng lực axit của chúng.

Nếu ion kim loại $M^{n+}$ có bán kính nhỏ và điện tích lớn thì nó có mật độ điện tích dương cao và hút mạnh electron từ nhóm O – H của phân tử nước hiđrat hoá làm cho liên kết O – H trở nên phân cực và $H^+$ tách ra được. Khi đó, ion kim loại hiđrat hoá thể hiện tính chất axit :

$$[M(H_2O)_x]^{n+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons [M(H_2O)_{(x-1)}(OH)]^{(n-1)+}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

Sự thể hiện tính chất axit của ion nhôm hiđrat hoá, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ được minh hoạ ở hình 7.6.




**Hình 7.6.** Nguyên nhân tính axit của ion $Al^{3+}$ hiđrat

Mỗi ion kim loại hiđrat hoá có một giá trị hằng số axit $K_a$ đặc trưng cho lực axit của nó như chỉ ra dưới đây :

| $Fe^{3+}_{aq}$ | $Sn^{2+}_{aq}$ | $Cr^{3+}_{aq}$ | $Al^{3+}_{aq}$ | $Be^{2+}_{aq}$ | $Cu^{2+}_{aq}$ | $Pb^{2+}_{aq}$ | $Zn^{2+}_{aq}$ | $Co^{2+}_{aq}$ | $Ni^{2+}_{aq}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $6.10^{-3}$ | $4.10^{-4}$ | $1.10^{-4}$ | $1.10^{-5}$ | $4.10^{-6}$ | $3.10^{-8}$ | $3.10^{-8}$ | $1.10^{-9}$ | $2.10^{-10}$ | $1.10^{-10}$ |

$\longleftarrow$

Lực axit tăng

## 7.5.* TÍCH SỐ ION CỦA DUNG MÔI PROTON

Một vấn đề quan trọng ở thuyết proton là luận điểm về sự tự phân li của dung môi xảy ra với sự tách proton. Đối với nước :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Đối với axit sunfuric khan, quá trình tự phân li như sau :

$$H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

Còn đối với amoniac lỏng thì quá trình đó là :

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Tổng quát có thể viết quá trình tự phân li của dung môi proton như sau :

$$\underset{\text{axit}}{HB} + HB \rightleftharpoons \underset{\text{axit}}{H_2B^+} + \underset{\text{bazơ}}{B^-}$$

Ở đây HB là kí hiệu cho công thức chung của dung môi proton

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng trên ta viết được :

$$K_{HB} = \frac{a_{H_2B^+}.a_{B^-}}{a^2_{HB}} \qquad (7.15)$$

Quá trình tự phân li của dung môi là rất yếu. Vì thế, hoạt độ của các ion chính bằng nồng độ, còn dung môi coi là chất nguyên chất nên hoạt độ chấp nhận là 1. Do đó ta có được :

$$K_{HB} = [H_2B^+].[B^-]$$

$K_{HB}$ được gọi là hằng số tự phân li của dung môi HB. Đó là đặc trưng định lượng cho sự tự phân li của dung môi. Sự tự phân li của dung môi càng mạnh, nghĩa là hằng số $K_{HB}$ càng lớn thì lực axit của nó càng lớn. Cùng với đại lượng $K_{HB}$, người ta còn thường dùng đại lượng $pK_{HB} = -lgK_{HB}$ . Bảng 7.8 chỉ ra một số giá trị $pK_{HB}$.

*Bảng 7.8.* Giá trị $pK_{HB}$ đối với một vài dung môi ở 25° C

| Dung môi | $pK_{HB}$ | Dung môi | $pK_{HB}$ |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 14,00 | $CH_3OH$ | 16,7 |
| $NH_3$ (ở –33,4 °C) | ≈ 22,0 | $C_2H_5OH$ | 19,1 |
| $NH_3$ (ở –50 °C) | ≈ 33,0 | HF | ≈1,0 |
| $CH_3COOH$ | 12,6 | $CH_3CN$ | 19,5 |
| HCOOH | 6,2 | DMSO (đimetyl sunfoxit) | 37,0 |
| $H_2SO_4$ (ở 10 °C) | 3,4 | HCN (ở 12 °C) | 18,7 |
| $HNO_3$ (ở – 40 °C) | ≈ 1,7 | $H_2O_2$ | 13 |
| $H_3PO_4$ | 0,9 | $N_2H_4$ | 24,7 |

## 7.6.* PHÂN BIỆT LỰC AXIT – BAZƠ BRONSTET TRONG CÁC DUNG MÔI

### 7.6.1. TRONG DUNG MÔI NƯỚC

*a) pK của các cặp axit – bazơ của nước*

Ở trên ta đã biết, nước là một dung môi lưỡng tính. Nước đóng vai trò axit trong cặp axit bazơ ($H_2O/OH^-$) :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Nó lại đóng vai trò bazơ trong cặp axit – bazơ khác ($H_3O^+/H_2O$) :

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

Phản ứng tự phân li của nước có thể coi là tương tác axit – bazơ của hai cặp axit – bazơ của nó :

$$\underset{\text{axit1}}{H_2O} + \underset{\text{bazơ2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ1}}{OH^-} + \underset{\text{axit2}}{H_3O^+} \qquad (a)$$

▪ So sánh phản ứng (a) với phản ứng phân li của axit HA trong nước (phản ứng 7.6a, mục 7.4.4) ta tính được $K_a$ của $H_2O$ ($K_{a,H_2O}$) theo biểu thức 7.6c như sau :

$$K_{a,H_2O} = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[\text{axit 1}]}$$

và axit1 chính là nước nên nồng độ được coi là bằng hoạt độ và bằng 1. Do đó ta có :

$$K_{a,H_2O}=[OH^-].[H_3O^+] = K_{H_2O}= 10^{-14} \text{ ở } 25\ ^oC.$$

và $$pK_{a,H_2O}= 14.$$

Vì $OH^-$ là bazơ liên hợp của axit $H_2O$ từ biểu thức 7.13b suy ra :

$$pK_{b,OH^-} = pK_{H_2O} - pK_{a,H_2O} = 14 - 14 = 0.$$

Vậy $pK_{b,OH^-} = 0.$

- Tính $K_b$ và $pK_b$ của bazơ nước :

Khi nước đóng vai trò bazơ (cân bằng a), so sánh (a) với phản ứng bazơ nhận proton từ nước (7.9b) mục 7.4.5, ta tính được $K_b$ của nước theo biểu thức [7.9c] :

$$K_{b,H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[\text{bazơ 2}]}$$

Vì bazơ 2 chính là $H_2O$ nên nồng độ bằng hoạt độ và bằng 1. Do đó ta có :

$$K_{b,H_2O}=[H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

và $$pK_{b,H_2O} = 14$$

Vì $H_3O^+$ là axit liên hợp của bazơ $H_2O$, nên suy ra :

$$pK_{a,H_3O^+} = 14 - pK_{b,H_2O} = 14 - 14 = 0$$

Vậy : $$pK_{a,H_3O^+} = 0.$$

Tóm lại ta có : $pK_{a,H_2O} = pK_{b,H_2O} = 14.$

$$pK_{a,H_3O^+} = pK_{b,OH^-} = 0$$

*b) Khoảng phân biệt lực axit trong dung môi nước*

*Các axit có lực axit mạnh hơn $H_3O^+$.*

Ở mục 7.4.4 đã biết, trong nước, bất kì axit nào mạnh hơn $H_3O^+$ thì *đều chuyển hoàn toàn proton cho bazơ nước* để tạo thành $H_3O^+$. Hệ quả là không một axit nào mạnh hơn

$H_3O^+$ tồn tại được trong nước. Vì vậy, không thể xác định được các giá trị $pK_a$ của chúng. Chẳng hạn, không có một thí nghiệm nào tiến hành trong nước mà có thể nói lên rằng axit clohiđric hay axit bromhiđric là mạnh hơn, vì cả hai thực chất đều *phản ứng hoàn toàn* với nước để tạo thành $H_3O^+$ :

$$HX + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + X^-$$

Trong dung dịch không còn tồn tại phân tử HX, nên không thể xác định được giá trị $pK_a$ của HCl và HBr. Do đó, người ta nói rằng, *nước có hiệu ứng san bằng độ mạnh của các axit mạnh*, nó làm cho tất cả các axit mạnh đều có lực axit của axit $H_3O^+$ tức là các axit mạnh đều có độ mạnh ngang nhau ở trong nước. Nói cách khác, *axit mạnh nhất trong nước là $H_3O^+$.*

Ở mục a, ta đã tính được $pK_{a,H_3O^+} = 0$. Do đó, trong nước, tất cả các axit mạnh hơn $H_3O^+$sẽ có $pK_a$ nhỏ hơn $pK_a$ của $H_3O^+$, nghĩa là $pK_a < 0$ ($pK_b$ của bazơ liên hợp > 14). Tuy nhiên, ta không thể dùng nước làm dung môi phân hạng chúng được (vì hiệu ứng san bằng).

Như vậy, *đối với tất cả các axit có $pK_a < 0$ ta không thể phân biệt lực của chúng trong dung môi nước.*

*Các axit có lực axit yếu hơn $H_3O^+$*

Các axit có lực axit yếu hơn $H_3O^+$ nhưng mạnh hơn $H_2O$, đó là các axit có $0 < pK_a < 14$. Những axit này chỉ chuyển một phần proton cho nước, do đó, người ta xác định được $pK_a$ của chúng, nghĩa là đã phân biệt một cách định lượng lực axit của chúng. Thí dụ, đối với axit axetic :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Trong dung dịch tồn tại các ion $CH_3COO^-$, $H_3O^+$ và cả phân tử $CH_3COOH$. Bằng thực nghiệm người ta xác định được nồng độ $[CH_3COO^-]$, $[H_3O^+]$ và $[CH_3COOH]$. Thay vào phương trình (7.6c) tính được $K_a$ của $CH_3COOH$.

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1{,}75.10^{-5} \text{ ở } 25\ ^oC$$

Tương tự, đối với axit xianhiđric người ta xác định được $K_{a,HCN} = 6{,}5.10^{-10}$ ở 25 °C. Dựa vào các giá trị $K_a$ ta có thể nói axit axetic là axit mạnh hơn axit xianhiđric khoảng 30 000 lần.

*Đối với các axit yếu hơn $H_2O$ tức là có $pK_a > 14$ cũng không phân hạng được bởi vì trong nước chúng đóng vai trò là bazơ. Để xác định lực axit của chúng ($K_a$) phải dùng dung môi khác nước (xem mục 7.6.2).*

*c) Khoảng phân biệt lực bazơ trong dung môi nước*

Trong nước, bất kì một bazơ B nào mạnh hơn $OH^-$ (xem bảng 7.1) đều phản ứng hoàn toàn với axit nước để tạo thành $OH^-$ :

$$B + H_2O \longrightarrow BH^+ + OH^-$$

Hệ quả là không một bazơ mạnh nào tồn tại được trong dung dịch nước. Thí dụ, ion amit $NH_2^-$ không có mặt trong dung dịch nước vì phản ứng sau xảy ra hoàn toàn :

$$NH_2^- + H_2O \longrightarrow NH_3 + OH^-$$

Tương tự, bazơ mạnh $H^-$ cũng phản ứng hoàn toàn với nước :

$$H^- + H_2O \longrightarrow H_2 + OH^-$$

Vì vậy, không thể tiến hành các thí nghiệm trong dung môi nước để phân hạng được hai bazơ mạnh trên do không có cân bằng nào để xác định được giá trị $pK_b$ của chúng.

Do đó, người ta nói : *Nước cũng có hiệu ứng san bằng độ mạnh của các bazơ mạnh.* Nghĩa là tất cả các bazơ mạnh đều có độ mạnh ngang nhau ở trong nước. Nói một cách khác, tất cả các bazơ mạnh hơn $OH^-$ đều không tồn tại được trong nước mà phản ứng hoàn toàn với nước tạo ra $OH^-$. Vậy, bazơ mạnh nhất có thể tồn tại trong nước là $OH^-$.

Ở mục a đã tính được : $pK_{b,OH^-} = 0$ theo suy luận thì ở trong nước $pK_b$ của những bazơ mạnh hơn $OH^-$ đều nhỏ hơn $pK_b$ của $OH^-$, nghĩa là $pK_b < 0$ ($pK_a$ của axit liên hợp với chúng > 14). Tuy nhiên, không thể dùng nước làm dung môi để xác định $pK_b$ của chúng, tức là không so sánh được độ mạnh của chúng.

Như vậy, đối với *tất cả các bazơ có $pK_b < 0$, ta không thể phân biệt được lực của chúng trong dung môi nước.*

Đối với các bazơ yếu hơn $OH^-$ nhưng mạnh hơn $H_2O$ tức là $pK_b$ của chúng thoả mãn biểu thức $0 < pK_b < 14$ (chẳng hạn như $NH_3$, các amin ...), thì chúng chỉ phản ứng một phần với nước, nên tương tự như đối với các axit yếu, người ta xác định được $pK_b$ của chúng (mục 7.4.5), nghĩa là phân biệt một cách định lượng lực bazơ của chúng. Khi $pK_b > 14$ tức là bazơ yếu hơn $H_2O$, ta cũng không xác định được lực bazơ của chúng trong dung môi nước. Muốn xác định được lực bazơ của chúng phải dùng dung môi khác nước (xem mục 7.6.3).

Như vậy, *trong dung môi nước, chỉ phân biệt được lực bazơ của các bazơ có* $0 < pK_b < 14$ *tức là axit liên hợp với chúng có* $14 > pK_a > 0$.

Kết luận : Trong dung môi nước, chỉ những cặp axit/bazơ có $0 < pK_a < 14$ hoặc $0 < pK_b < 14$ mới biểu hiện được độ mạnh yếu khác nhau, nên mới phân hạng được. Đó là các axit, bazơ yếu và trung bình. Còn những axit mạnh ($pK_a < 0$), bazơ mạnh ($pK_b < 0$), hoặc axit rất yếu ($pK_a > 14$) và bazơ rất yếu ($pK_b > 14$) thì không phân biệt được độ mạnh của chúng trong dung dịch nước.

Nói cách khác, *khoảng phân biệt được lực của các axit hoặc lực của các bazơ trong nước là* $0 \div 14$. Giá trị này chính là pK của quá trình tự phân li của nước.

### 7.6.2. TRONG DUNG MÔI KHÁC NƯỚC

*a) Ảnh hưởng của dung môi đến lực axit – bazơ*

Ở mục 7.6.1 ta đã biết trong nước, nếu một axit có $0 < pK_a < 14$ thì nó phân li thuận nghịch, còn các axit có $pK_a < 0$ (chính xác hơn là $pK_a << 0$) thì chúng phân li hoàn toàn. Đối với các axit loại này, để có một cân bằng axit – anion có thể đo được thì cần phải dùng dung môi có lực axit mạnh hơn nước, chẳng hạn, axit axetic khan.

Bởi vì khả năng nhận proton của $CH_3COOH$ nhỏ hơn so với nước, nên những axit mạnh có thể chuyển proton hoàn toàn cho $H_2O$ thì không thể chuyển proton hoàn toàn cho $CH_3COOH$ được. Thí dụ : trong nước, axit $HClO_4$, $HNO_3$ phản ứng hoàn toàn với $H_2O$ :

$$HClO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

Còn trong axit axetic khan thì chúng chỉ phản ứng một phần với $CH_3COOH$.

$$HClO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

$$HNO_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + NO_3^-$$

Dựa vào các cân bằng trên, người ta xác định được $K_a$ của $HClO_4$ và $HNO_3$.

Dưới đây, chỉ ra hằng số điện li của một vài axit trong axit axetic khan ở 20 °C :

| Axit : | $HClO_4$ | HBr | HCl | $H_2SO_4$ | $HNO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_a$ | $1,6.10^{-6}$ | $4.10^{-7}$ | $1,4.10^{-9}$ | $6.10^{-9}$ ($K_{a_1}$) | $4,2.10^{-10}$ |

Từ các số liệu trên ta thấy, các axit mạnh ở trong nước đã trở thành axit yếu trong axit axetic khan, nhưng chúng yếu đi không như nhau. Chẳng hạn, trong nước $HClO_4$ và $HNO_3$ có độ mạnh ngang nhau, thì trong axit axetic khan, $HNO_3$ là axit yếu hơn $HClO_4$ khoảng 4000 lần.

Như vậy, trong axit axetic khan, sự khác nhau về lực của các axit trên đã trở nên rõ rệt, Lực axit của chúng giảm dần theo dãy :

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 \text{ (nấc 1)} > HCl > HNO_3$$

Các dung môi mà trong các dung môi đó, sự khác nhau về lực của các axit, hoặc lực của các bazơ thể hiện ở mức độ lớn, được gọi là các *dung môi phân biệt được*.

Ngược lại, các dung môi, mà trong đó sự khác nhau về lực của các axit hoặc lực của các bazơ bị biến mất, được gọi là các *dung môi san bằng*.

Đối với các axit, ngoài axit axetic khan, axit sunfuric nguyên chất, etanol, axeton và các dung môi hữu cơ khác có ái lực với proton kém hơn nước đều là dung môi phân biệt được (xem hình 7.7).

Nếu như đối với các axit, axit axetic khan là dung môi phân biệt được thì đối với các bazơ, nó là dung môi san bằng.

HF lỏng là chất mà ái lực với proton còn kém hơn axit axetic khan nên trong HF lỏng các chất không thể phản ứng như một axit (trừ $HClO_4$). Chẳng hạn, $HNO_3$ là axit mạnh trong nước cũng trở thành chất nhận proton trong HF lỏng :

$$HF + HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + F^-$$

Ngay cả các chất không có khả năng nhận proton trong nước cũng là bazơ trong HF lỏng như $C_2H_4$ :

$$C_2H_4 + HF \rightleftharpoons C_2H_5^+ + F^-$$

Còn rượu etylic trở thành bazơ mạnh :

$$C_2H_5OH + HF \longrightarrow C_2H_5OH_2^+ + F^-$$

Người ta có thể chuẩn độ rượu bằng axit cloric rất dễ dàng.

*b) Khoảng phân biệt lực axit – bazơ trong dung môi khác nước*

Các thí dụ trên cho thấy, trong mỗi dung môi chỉ có thể phân biệt được độ mạnh, yếu của một số axit có $pK_a$ nằm trong một khoảng nào đó. Khoảng phân biệt lực axit – bazơ của dung môi được ấn định bởi chính hằng số tự phân li của nó (xem bảng 7.7). Nếu như đối với nước, khoảng phân biệt là 0 ÷ 14, thì đối với $NH_3$ lỏng, khoảng phân biệt lớn hơn nhiều (vì $pK_{NH_3} = 33$ ở $-50\ ^oC$). Điều đó là dễ hiểu vì khả năng nhường proton của $NH_3$ là kém hơn nhiều so với $H_2O$ nên các bazơ mạnh bị san bằng độ mạnh ở trong nước mà không bị san bằng độ mạnh ở trong amoniac lỏng. Tuy nhiên, khả năng nhận proton của $NH_3$ lại lớn hơn nhiều so với $H_2O$. Cho nên nước hoà tan trong $NH_3$ lỏng thể hiện như một axit đủ mạnh :

$$H_2O + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Người ta có thể chuẩn độ ngược nó bằng dung dịch bazơ. Còn các chất trong nước là axit yếu như HCN, $CH_3COOH$, $H_2S$, HF ... cũng trở thành các axit mạnh, thí dụ :

$$HCN + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + CN^-$$

Vì thế các axit này bị san bằng trong $NH_3$ lỏng.

Một số chất trong nước không phải là axit nhưng trong $NH_3$ lại thể hiện như một axit yếu. Thí dụ như etanol :

$$C_2H_5OH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + C_2H_5O^-$$

Người ta có thể chuẩn độ etanol trong $NH_3$ lỏng bằng kali amiđua. Ngay cả hiđrocacbon hoà tan trong $NH_3$ lỏng cũng thể hiện tính chất của axit yếu :

$$C_2H_6 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + C_2H_5^-$$

$$C_6H_6 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + C_6H_5^-$$

Người ta có thể chuẩn độ các hiđrocacbon như là các axit trong $NH_3$ lỏng bởi dung dịch của kali kim loại. Ở đó xảy ra phản ứng :

$$2NH_4^+ + 2K \longrightarrow 2K^+ + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

Trong amoniac lỏng, người ta xác định được hằng số $K_a$ của các axit (là axit rất yếu hoặc không phải là axit trong nước) như R – OH, R – $NH_2$, $PH_3$, $GeH_3$ ... tức là phân biệt được độ mạnh yếu của chúng và của các bazơ liên hợp của chúng (là các bazơ mạnh mà trong nước không phân biệt được). Chẳng hạn, có được trật tự lực của các bazơ mạnh như sau :

$$R^- > H^- > NH_2^- > RO^- > HO^-$$

Vì vậy, khoảng phân biệt lực axit - bazơ trong amoniac lỏng được mở rộng và dịch chuyển về phía axit rất yếu. Đương nhiên, các axit mạnh như $HClO_4$, $H_2SO_4$, HCl ..., bị san bằng độ mạnh trong nước thì cũng bị san bằng độ mạnh trong amoniac lỏng.

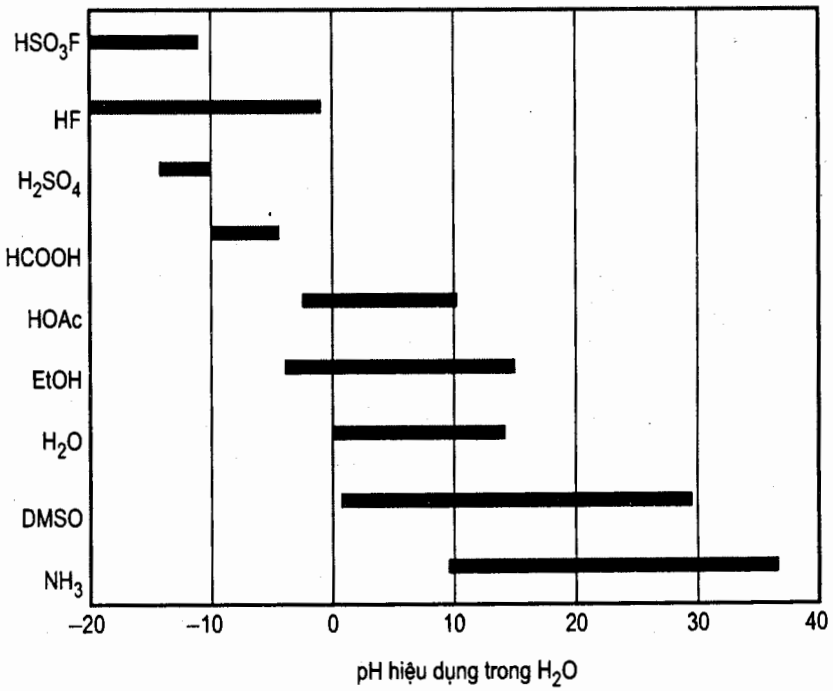
Đối với DMSO, cân bằng tự phân li như sau :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_3 + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_2^- + CH_3-\overset{\overset{H-O^+}{\|}}{S}-CH_3 \qquad pK_{DMSO} = 37$$

Giá trị $pK_{DMSO} = 37$ kết hợp với khả năng nhận và cho proton đều rất kém nên có thể dùng DMSO để nghiên cứu các axit có lực trải ra trong một khoảng rất rộng, chẳng hạn từ $H_2SO_4$ đến $PH_3$.

Khoảng phân biệt lực axit – bazơ khác nhau của các dung môi có ý nghĩa quan trọng ở chỗ bằng cách lựa chọn các dung môi thích hợp, người ta có thể phân biệt được độ mạnh yếu của tất cả các axit từ rất mạnh ($pK_a << 0$) đến các axit cực yếu ($pK_a >> 14$), tức là cũng phân biệt được độ mạnh yếu của tất cả các bazơ. Từ đó, giúp chọn được dung môi khác nước để tiến hành phân tích và phân chia các chất mà trong dung dịch nước, chúng biểu hiện tính chất axit - bazơ giống nhau.

Hình 7.7 là sơ đồ hoá khoảng phân biệt lực axit – bazơ của một số dung môi thông thường. Ở đó giá trị pH hiệu dụng được hiểu là pH của dung dịch nước giả định mà trong đó cân bằng axit – anion xảy ra ở mức độ đúng như ở dung dịch khác nước đang xét (xem mục 7.6.3).




**Hình 7.7.** Khoảng pH hiệu dụng của một số dung môi

Ac : $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$,

Et : $CH_3-CH_2-$;

DMSO : đimetylsunfoxit

## 7.6.3. HÀM AXIT, pH HIỆU DỤNG VÀ $pK_a$ QUY ĐỔI. SIÊU AXIT

*a) Môi trường axit mạnh và hàm axit $H_o$*

Như đã biết, đối với dung dịch axit loãng trong nước, pH tỉ lệ với nồng độ của ion $H^+$ do hệ số hoạt độ đều được chấp nhận bằng 1. *pH là mức đo định lượng độ axit của dung dịch*, tức là khả năng nhường proton của môi trường trong giới hạn pH từ 0 ÷ 14. Ở những dung dịch đặc và cả những dung dịch mà dung môi khác nước, điều đó không còn đúng nữa. Ngoài giới hạn pH từ 0 ÷ 14, hoạt độ của ion $H^+$ tăng rất nhanh so với tính toán dựa vào nồng độ. Cần phải có một đại lượng nào đó đặc trưng cho khả năng nhường proton trong những môi trường đó.

Hãy xét sự proton hoá một bazơ yếu trong môi trường axit mạnh :

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad (a)$$

Gọi $K_a$ là hằng số phân li axit của $BH^+$, a là hoạt độ, $\gamma$ là hệ số hoạt độ thì :

$$K_a = \frac{a_{H^+}.a_B}{a_{BH^+}} = \frac{a_{H^+}.\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}.\frac{[B]}{[BH^+]} \qquad (7.16a)$$

Đặt : $$h_o = a_{H^+}.\frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \text{ tức là } h_o = [H^+].\frac{\gamma_{H^+}.\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \qquad (7.16b)$$

Đặt $H_o = -\lg h_o$, thay vào 7.16a ta có :

$$pK_a = -\lg h_o - \lg\frac{[B]}{[BH^+]} = H_o - \lg\frac{[B]}{[BH^+]} \qquad (7.16c)$$

suy ra : $$H_o = pK_a + \lg\frac{[B]}{[BH^+]} \qquad (7.16d)$$

Để xác định được $H_o$ người ta chọn bazơ B mà giá trị $pK_a$ (của axit liên hợp với nó, $BH^+$) đã biết và sao cho bằng thực nghiệm có thể dễ dàng xác định được tỉ số $\frac{[B]}{[BH^+]}$. Bazơ B được gọi là *bazơ chỉ thị*.

Thường thì bazơ chỉ thị là các dẫn xuất nitro của anilin, chẳng hạn như *p*-nitro anilin (*p*-$O_2NC_6H_4NH_2$) ($pK_a$ = 0,99), 2,4-đinitro-anilin ($pK_a$ = – 4,53) ... Tỉ số giữa dạng bazơ và axit liên hợp của chúng dễ dàng xác định bằng phương pháp trắc quang. Nhờ vậy, người ta dễ dàng tính được $H_o$.

Đối với một bazơ xác định, khả năng nhường proton của môi trường càng lớn thì tỉ số $\frac{[B]}{[BH^+]}$ càng nhỏ và ngược lại. Biểu thức (7.16d) cho thấy $H_o$ phụ thuộc vào tỉ số $\frac{[B]}{[BH^+]}$, tức $H_o$ đặc trưng cho khả năng nhường proton của môi trường, là đặc trưng cho *"độ axit"* của dung dịch. Vì thế, người ta gọi nó là *hàm axit*. Hàm axit này xác định được là nhờ dùng các bazơ chỉ thị không mang điện tích nên gọi là *hàm* $H_o$ (đọc là " hát không").

Đối với dung dịch axit loãng trong nước, thực nghiệm cho thấy $H_o = -\lg[H^+]$ tức $H_o$ = pH. Sở dĩ như vậy là vì các hệ số hoạt độ đều bằng 1, nên $h_o = a_{H^+} = [H^+]$.

Về mặt lí thuyết cũng thoả mãn, vì khi các hệ số hoạt độ bằng 1 thì các công thức 7.16a và 7.16b trở thành công thức (7.7) mục (7.4.4a).

Đối với dung dịch axit đặc trong nước thì vì các hệ số hoạt độ rất lớn so với 1 nên $h_o >> [H^+]$ dẫn đến $H_o$ không trùng với pH. Thí dụ trong dung dịch $H_2SO_4$ 50% (≈7,5M), người ta xác định được $H_o$ = –3,38 tức là $h_o \approx 2400$ ; trong $H_2SO_4$ 100% (≈ 18,8M), $H_o$ = –12,1, tức là $h_o = 12^{12,1}$ (bảng 7.9).

"Độ axit" (khả năng nhường proton) của dung dịch axit đặc tăng rất mạnh so với sự tăng nồng độ là do ở dung dịch đặc hoặc axit khan, không có đủ hoặc không có các phân tử nước để sonvat hoá $H^+$ khiến cho sự kết hợp của nó với bazơ khác trở lên rất mạnh (hoạt độ của nó tăng lên rất mạnh). Thực vậy, trong dung dịch axit loãng, $H^+$ không phải tồn tại ở dạng $H_3O^+$ mà bị sonvat hoá bởi ít nhất là 4 phân tử nước (xem mục 6.3.2), vì thế khi chiết, axit mạnh thường chuyển vào dung môi hữu cơ cùng với 4 phân tử nước.

Như vậy, $H_o$ là một đại lượng nhằm mở rộng mức đo định lượng *độ axit*, tức mở rộng thang pH, sang vùng pH < 0. Vì thế $H_o$ còn mang ý nghĩa là *pH hiệu dụng*. Giá trị $H_o$ của một số môi trường được ghi ở bảng 7.9.

***Bảng 7.9.*** **Giá trị $H_0$ và H– của một vài dung dịch**

| Dung dịch | $H_0$ | Dung dịch | $H_-$ |
|---|---|---|---|
| $SbF_5$ 0,6% trong HF | –21,13 | DMSO 52,5% mol; $H_2O$; $Me_4N^+OH^-$ $10^{-2}$M | 17,7 |
| $SbF_5$ 25% trong $HSO_3F$ | –21,0 | DMSO 90% mol; $H_2O$; $Me_4N^+OH^-$ $10^{-2}$M | 22,0 |
| $SbF_5.3SO_3$ 7% trong $HSO_3F$ | –19,35 | DMSO 99,6% mol; $H_2O$; $Me_4N^+OH^-$ $10^{-2}$M | 26,2 |
| $SbF_5$ 10% trong $HSO_3F$ | –18,94 | KOH 5M trong nước | 15,44 |
| $HSO_3F$ | – 15,07 | KOH 10M trong nước | 16,90 |
| $H_2S_2O_7$ | –14,14 | KOH 15M trong nước | 18,23 |
| $H_2SO_4$ 100% | –12,1 | | |
| HF 100% | –15,1 | | |
| $H_2SO_4$ 98% trong nước | –10,44 | | |
| $H_2SO_4$ 90% trong nước | –8,92 | | |
| $H_2SO_4$ 60% trong nước | – 4,46 | | |

*b) Siêu axit*

Giá trị $H_0$ của $H_2SO_4$ 100% là –12,1 chứng tỏ nó có khả năng cho proton rất mạnh. Nếu khả năng cho proton của một môi trường nào mạnh hơn $H_2SO_4$ 100% thì môi trường đó được gọi là *siêu axit* ở bảng 7.9, những môi trường nào có $H_0 < -12$ chính là những siêu axit.

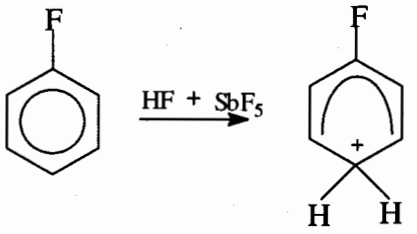
Như vậy, các siêu axit không thể chứa nước vì lực axit của một dung dịch axit bất kì trong nước bị giới hạn ở chỗ ion $H_3O^+$ là axit mạnh nhất có thể tồn tại trong nước. Một axit bất kì mạnh hơn $H_3O^+$ chỉ đơn giản nhường hoàn toàn proton của mình cho $H_2O$ và tạo thành $H_3O^+$.

Từ bảng 7.9 ta thấy, có thể làm tăng đáng kể độ axit của các siêu axit bằng cách thêm các chất phụ vào, chẳng hạn có $SbF_5$ 0,6% trong HF, giá trị $H_0$ đạt tới –21,13, có $SbF_5$ 25% trong $HSO_3F$, giá trị $H_0$ đạt tới – 21, ... Khả năng $SbF_5$ làm tăng độ axit của HF hoặc $HSO_3F$ được gây ra chủ yếu bởi các cân bằng sau :

$$2HF + SbF_5 \rightleftharpoons H_2F^+ + SbF_6^-$$

$$2HSO_3F + SbF_5 \rightleftharpoons H_2SO_3F^+ + SbF_5(SO_3F)^-$$

Các môi trường siêu axit như dung dịch $SbF_5$ hoặc $AsF_5$ trong $HSO_3F$ hoặc trong HF có ứng dụng rộng rãi. Chúng được dùng để tạo ra dung dịch bền của nhiều cacbocation, ion oxoni, cation axyl ... là những tiểu phân tồn tại rất ít trong dung môi là axit thông thường. Một vài phản ứng cụ thể như sau :




$$CH_3C(CH_3)=CH_2 + H^+ \xrightarrow{\text{siêu axit}} H_3C-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3$$

$$RC(=O)NR_2 + H^+ \xrightarrow{\text{siêu axit}} RC(OH)=\overset{+}{N}R_2$$

Các cation không bình thường của các phi kim cũng có thể điều chế trong những dung môi loại siêu axit đó. Chẳng hạn, dung dịch màu xanh của $I_2^+$ được tạo ra khi oxi hoá $I_2$ bằng $S_2O_6F_6$ trong $HSO_3F$.

$$2I_2 + S_2O_6F_2 \xrightarrow{HSO_3F} 2I_2^+ + 2SO_3F^-$$

Lưu huỳnh, selen, telu cũng tạo ra các dung dịch màu khi hoà tan vào môi trường axit mạnh ở đó các tiểu phân $S_{16}^{2+}, S_8^{2+}, S_4^{2+}, Se_8^{2+}, Te_4^{2+}, Te_6^{2+}$ và $Se_4^{2+}$ được tạo thành, thí dụ :

$$2S_8 + S_2O_6F_2 \xrightarrow{HSO_3F} S_{16}^{2+} + 2SO_3F^-$$

$$8Se + 6H_2S_2O_7 \longrightarrow Se_8^{2+} + 2HS_3O_{10}^- + 5H_2SO_4 + SO_2$$

$$7Te + TeCl_4 + 4AlCl_3 \longrightarrow 2Te_4^{2+} + 4AlCl_4^-$$

*c) Môi trường bazơ mạnh và hàm axit H_*

Để đánh giá "định lượng độ bazơ" đối với môi trường bazơ mạnh như dung dịch kiềm đặc, dung dịch của hiđroxit tetrametylamoni, $Me_4N^+OH^-$ trong DMSO và $H_2O$, ... (bảng

7.9) người ta dùng các axit yếu mà bazơ liên hợp của nó mang điện tích âm làm chỉ thị. Vì bazơ trong cân bằng mang điện tích âm (–) nên hàm axit thu được gọi là hàm H_ ("hát trừ"). Thí dụ :

$$p\text{-}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}NH_2 + OH^- \overset{DMSO}{\rightleftharpoons} p\text{-}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}NH_2^- + H_2O \quad (b)$$

Tương tự như với cân bằng (a) mục 7.6.3a, đối với (b) ta có :

$$pK_a = H_- - \lg\frac{[B^-]}{[HB]} \tag{7.17a}$$

$$H_- = pK_a + \lg\frac{[B^-]}{[HB]} \tag{7.17b}$$

Bằng phương pháp trắc quang, người ta dễ dàng xác định được $\lg\frac{[B^-]}{[HB]}$, biết $pK_a$ (hằng số phân li axit của HB), ta tính được giá trị H_.

Khả năng nhận proton của môi trường càng lớn thì tỉ số $\frac{[B^-]}{[HB]}$ càng lớn và ngược lại. Biểu thức 7.17b cho thấy H_ phụ thuộc vào tỉ số $\frac{[B^-]}{[HB]}$.

Như vậy, H_ là đặc trưng cho khả năng nhận proton của môi trường, tức đặc trưng cho "độ bazơ" của môi trường. H_ là một đại lượng dùng để mở rộng mức đo định lượng "độ bazơ" về phía pH > 14. Giá trị H_ của một số môi trường kiềm mạnh được cho ở bảng 7.9. Bảng 7.9 cho thấy, khi hàm lượng nước trong dung dịch giảm đi thì H_ tăng lên rất mạnh. Điều đó là dễ hiểu vì khi không đủ nước để sonvat hoá $OH^-$ thì $OH^-$ trở nên rất hoạt động. Nó nhận proton ngay cả từ những axit cực yếu.

Như vậy, bằng cách lựa chọn các hệ dung môi – bazơ hoặc dung môi - axit thích hợp, người ta đã thu được các dung dịch có khoảng $H_o$ và H_ trải rộng đến các giá trị –21 và +26. Tức là đã mở rộng thang đo độ axit – bazơ của dung dịch ngoài phạm vi pH từ 0 ÷14. Vì vậy, cả đại lượng $H_o$ và H_ được hiểu là *pH hiệu dụng*.

*d) Giá trị $pK_a$ quy đổi về dung dịch nước*

Ở mục 7.6.1 và 7.6.2, để phân biệt được lực axit – bazơ của những axit mạnh và bazơ mạnh (cũng như các axit rất yếu và các bazơ rất yếu), người ta dùng các dung môi khác nước. Thế nhưng vì lực axit – bazơ phụ thuộc vào dung môi nên các giá trị thu được chỉ có ý nghĩa phân biệt trong từng dung môi nhất định (xem bảng 7.10). Vì vậy, nếu dùng các giá trị $pK_a$ xác định được trong các dung môi khác nhau để so sánh định lượng lực axit là một điều vô nghĩa. Vấn đề đặt ra là làm thế nào để có thể so sánh định lượng lực của tất cả các axit Bronstet từ yếu nhất đến mạnh nhất.

Nước là một dung môi phổ biến và quan trọng nhất, vì vậy tốt hơn hết là làm sao có được các giá trị $pK_a$ của mọi axit trong cùng dung môi này. Để thực hiện ý tưởng đó, người ta sử dụng các môi trường axit mạnh hoặc bazơ mạnh cùng với các hàm $H_o$ hoặc $H_-$.

***Bảng 7.10.*** **Giá trị $pK_a$ của một số axit trong các dung môi khác nhau ở 25 °C (DMSO – đimetylsunfoxit)**

| axit HA ($BH^+$) | trong nước | trong $CH_3OH$ | trong DMSO |
|---|---|---|---|
| HCl (giá trị $pK_a$ quy đổi) | – 7 | 1,2 | 2,0 |
| $CHCl_2COOH$ | 1,26 | 6,4 | 5,9 |
| $3\text{-}NO_2C_6H_4NH_3^+$ | 2,47 | 2,89 | 1,30 |
| $C_6H_5COOH$ | 4,20 | 9,1 | 11,0 |
| $CH_3COOH$ | 4,76 | 9,6 | 12,6 |
| $C_5H_6N^+$ (ion piriđin) | 5,21 | 5,55 | – |
| $4\text{-}NO_2C_6H_4OH$ | 7,15 | 11,2 | 10,4 |
| $NH_4^+$ | 9,25 | 10,8 | 10,5 |
| $C_6H_5OH$ | 10,00 | 14,2 | 16,4 |
| $(C_2H_5)_3NH^+$ | 10,72 | 10,9 | 9,0 |
| $H_2O$ | 14,0 | 18,6 | 31,4 |
| $CH_3SOCH_3$ | 33,0 | – | 35,1 |

Thí dụ : $4\text{-}(O_2N)C_6H_4NH_2$ ($B^1$) là một bazơ yếu, axit liên hợp của nó là $4\text{-}(O_2N)C_6H_4\overset{+}{N}H_3$ có $pK_a$ đã được xác định trong nước là 0,99, còn đối với $2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3NH_2$ ($B^2$) là một bazơ rất yếu, axit liên hợp với nó là $2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3\overset{+}{N}H_3$ có $pK_a < 0$ nên không xác định được trong nước.

Hoà tan riêng $B^1$ và $B^2$ vào cùng một môi trường axit mạnh.

Đối với 4-$(O_2N)C_6H_4NH_2$ ($B^1H^+$) và 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3NH_2$($B^2H^+$) trong cùng một môi trường axit mạnh, theo công thức (7.16c) ta có :

$$pK_{a(B_1H^+)} = H_o - lg\frac{[B^1]}{[B^1H^+]}$$

$$pK_{a(B_2H^+)} = H_o - lg\frac{[B^2]}{[B^2H^+]}$$

$$pK_{a(B_1H^+)} - pK_{a(B_2H^+)} = lg\frac{[B^2]}{[B^2H^+]} - lg\frac{[B^1]}{[B^1H^+]}$$

Biết $pK_a$ của 4-$(O_2N)C_6H_4\overset{+}{N}H_3$ trong nước là 0,99. Nhờ phương pháp trắc quang xác định được giá trị các tỉ số $\frac{[B^2]}{[B^2H^+]}$ và $\frac{[B^1]}{[B^1H^+]}$. Từ đó tính được $pK_a$ của 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3\overset{+}{N}H_3$ trong nước là – 4,53. Giá trị $pK_a$ = – 4,53 đó đã được xác định gián tiếp như trên, do đó, nó được hiểu như là giá trị $pK_a$ quy đổi về dung dịch nước.

Đối với các axit cực yếu, như các axit loại C–H, N–H ... người ta cũng chỉ có thể có được giá trị $pK_a$ trong nước bằng con đường gián tiếp nhờ sử dụng hàm $H_-$ trong các dung môi khác nước thích hợp. Thí dụ, đối với quá trình giả định xảy ra trong nước như sau :

$$4\text{-}(O_2N)C_6H_4NH_2 \rightleftharpoons 4\text{-}(O_2N)C_6H_4NH^- + H^+$$

Sử dụng hàm $H_-$, người ta tính được $pK_a$ = 18,4.

Tóm lại, bằng cách lựa chọn các hệ dung môi – axit hoặc dung môi – bazơ thích hợp, sử dụng các hàm $H_o$, $H_-$ với các phương pháp thực nghiệm trực tiếp và tính toán người ta đã thu được giá trị $pK_a$ trong nước cho mọi axit, từ cực yếu như *axit cacbon* (C–H), *axit nitơ* (N–H) ... đến cực mạnh như các HX (trừ HF), $HClO_4$, $H_2SO_4$ (bảng 7.11) .

Người ta cũng thu được giá trị $pK_a$ đối với một số axit $BH^+$ (hoặc HB) của các bazơ B hoặc bazơ $B^-$ (bảng 7.12).

Cũng cần chú ý rằng, đối với các axit hoặc các bazơ chỉ có thể xác định trực tiếp lực axit hoặc lực bazơ trong khoảng $pK_a$ hẹp từ 0 ÷14. Còn các giá trị $pK_a$ nằm ngoài khoảng đó là xác định gián tiếp nên thường có sự sai khác giữa các tác giả.

***Bảng 7.11.*** **Giá trị $pK_a$ của một số axit trong nước (các giá trị $pK_a < 0$ hoặc $pK_a > 14$ là các giá trị $pK_a$ quy đổi về dung dịch nước) ở 25 °C.**

| axit | $pK_a$ | axit | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| CÁC AXIT VÔ CƠ | | | |
| HI | −11 | $H_2AsO_4^-$ | 6,94 |
| HBr | − 9 | $HSO_3^-$ | 7,27 |
| $HClO_4$ | − 10 | HClO | 7,50 |
| HCl | − 7 | $H_2TeO_4$ | 7,70 |
| $H_2SO_4$ | − 2 | $HSeO_3^-$ | 8,32 |
| $HNO_3$ | −1,4 | $H_3BO_3$ | 9,24 |
| $HClO_3$ | ≈ −1 | $H_3AsO_3$ | 9,30 |
| $H_3O^+$ | 0,0 | $HTeO_4^-$ | 10,99 |
| $NH_2SO_3H$ | 0,99 | $H_2AsO_3^-$ | 13,50 |
| $H_2CrO_4$ | 0,67 | $H_2O_2$ | 11,70 |
| $H_2SO_3$ | 1,87 | $H_2O$ | 14,0 |
| $H_2SeO_3$ | 2,62 | $Cr(OH)_3$ | ≈ 16,1 |
| $H_2Te$ | 3,0 | $Cu(OH)_2$ | 19,0 |
| $H_2TeO_3$ | 3,5 | $OH^-$ [1] | ≈ 21 |
| $H_2Se$ | 4,0 | $PH_3$ | 27 |
| $HTeO_3^-$ | 5,6 | $Zn(OH)_2$ | 29,0 |
| $HCrO_4^-$ | 6,5 | $NH_3$ | ≈ 33,0 |
| AXIT HỮU CƠ | | | |
| $CH_3SO_3H$ | 0 | $CF_2CH_2OH$ | 12,4 |
| $CF_3COOH$ | 0,23 | $CH_3OH$ | 15,5 |
| $CCl_3COOH$ | 0,66 | $CH_3CH_2OH$ | 15,9 |
| $CHCl_2COOH$ | 1,26 | $4\text{-}(O_2N)C_6H_4NH_2$ | 18,4 |
| $CH_2ClCOOH$ | 2,86 | $C_6H_5C \equiv CH$ | 21 |
| HCOOH | 3,75 | $CH_3CN$ | 25 |
| $C_6H_5COOH$ | 4,20 | $HC \equiv CH$ | 26 |
| $(CH_3)_3CCOOH$ | 5,30 | $H_3CSOCH_3$ | 33 |
| $C_6H_5OH$ | 10,0 | $C_6H_6$ | ≈ 43 |
| $C_2H_5SH$ | 10,6 | $CH_4$ | ≈ 50 |

[1] $pK_{a(OH^-)} = 21$ là $pK_a$ của phản ứng : $OH^- + H_2O \rightleftharpoons O^{2-} + H_3O^+$

***Bảng 7.12.*** **Giá trị $pK_a$ của ($BH^+$) hoặc (BH) đối với một số bazơ B ($B^-$) trong nước ở 25 $^oC$ (đối với các $BH^+$ có $pK_a < 0$ hoặc $pK_a > 14$ thì các giá trị $pK_a$ là quy đổi về dung dịch nước).**

| Bazơ | $pK_a(BH^+)$ hoặc (BH) | Bazơ | $pH_a$ ($BH^+$) hoặc (BH) |
|---|---|---|---|
| **CÁC BAZƠ VÔ CƠ B HOẶC $B^-$** | | | |
| $NH_2^-$ (ở – 50 $^oC$) | ≈33 | $NH_2NH_2^-$ | 8,0 |
| $PH_2^-$ | ≈27 | $SO_3^{2-}$ | 7,2 |
| $O^{2-}$ | 21 | $ClO^-$ | 7,53 |
| $OH^-$ | 14 | $HPO_4^{2-}$ | 7,13 |
| $S^{2-}$ | 14 | $HS^-$ | 7,0 |
| $PO_4^{3-}$ | 12 | $HSO_3^-$ | 1,87 |
| $CO_3^{2-}$ | 10,23 | $SO_4^{2-}$ | 1,9 |
| $CN^-$ | 9,3 | $H_2O$ | 0,0 |
| $NH_3$ | 9,25 | $ClO_3^-$ | –1 |
| $HCO_3^{2-}$ | 6,52 | $NO_3^-$ | –1,4 |
| $NH_2OH$ | 6,0 | $Cl^-$ | – 7 |
| $F^-$ | 3,17 | $Br^-$ | – 9 |
| $H_2PO_4^-$ | 1,96 | | |
| **CÁC BAZƠ HỮU CƠ B** | | | |
| $(C_2H_5)_2NH$ | 10,8 | $C_6H_5NH_2$ | 4,6 |
| $(CH_3)_2NH$ | 10,7 | $4\text{-}(O_2N)C_6H_4NH_2$ | 0,99 |
| $(C_3H_5)_3N$ | 10,7 | $C_2H_5OH$ | –5,1 |
| $CH_3NH_2$ | 10,66 | $(C_2H_5)_2O$ | – 5,1 |
| $C_2H_5NH_2$ | 10,65 | $CH_3COOH$ | – 6,2 |
| $(CH_3)_3N$ | 9,8 | $CH_3CN$ | – 10,1 |
| $C_5H_5N$ | 5,2 | $C_6H_5NO_2$ | –11,3 |
| | | $CH_3NO_2$ | – 11,9 |

## 7.7.* LỰC AXIT- BAZƠ TRONG PHA KHÍ

Vào những năm 1960-1970 sự phát triển của phương pháp phổ khối lượng (MS) đã làm xuất hiện khả năng nghiên cứu sự chuyển proton giữa hai phân tử ở pha khí, tức là ở điều kiện không có sự sonvat hoá nào cả. Ở mục này, chúng ta xem xét một số kết quả bất ngờ thu được về lực axit trong pha khí.

Ở pha khí không có sự sonvat hoá, vì thế có thể xác định được lực axit của chính phân tử rồi bằng cách so sánh với lực axit trong dung dịch sẽ thấy rõ được ảnh hưởng của sự sonvat hoá.

Để đo lực axit trong pha khí, người ta dùng đại lượng ái lực với proton, kí hiệu là P. Giá trị ái lực với proton bằng giá trị entanpi của phản ứng kết hợp proton với bazơ nhưng dấu thì ngược lại :

$$A^-_{(k)} + H^+_{(k)} \longrightarrow AH_{(k)} \quad \Delta H = -P(A^-)$$

$$B_{(k)} + H^+_{(k)} \longrightarrow BH^+_{(k)} \quad \Delta H = -P(B)$$

Như vậy, ái lực với proton chính bằng entanpi của phản ứng phân li AH hoặc $BH^+$.

Bảng 7.13 và 7.14 dẫn ra giá trị ái lực với proton đối với một số phân tử trung hoà B và anion $A^-$.

***Bảng 7.13.* Ái lực với proton của một số bazơ và phân tử trung hoà**

| Bazơ B | Ái lực với proton (kJ/mol) | Bazơ B | Ái lực với proton (kJ/mol) | Bazơ B | Ái lực với proton (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| He | 175,7 | HI | 627,6 | $PH_3$ | 789,1 |
| Ne | 201,3 | $AsF_3$ | 648,5 | $NH_3$ | 853,5 |
| Ar | 307,7 | $SiH_4$ | 648,0 | $CH_3PH_2$ | 844,0 |
| $O_2$ | 422,2 | $SO_2$ | 676,1 | $N_2H_4$ | 856,5 |
| $H_2$ | 423,8 | $H_2O_2$ | 677,8 | $C_6H_5NH_2$ | 876,5 |
| Kr | 425,1 | $PF_3$ | 696,6 | $(CH_3)_2SO$ | 884,1 |
| Hf | 489,5 | $H_2O$ | 696,6 | $CH_3NH_2$ | 895,8 |
| $N_2$ | 494,5 | $CH_3OH$ | 761,5 | $(CH_3)_2NH$ | 923,0 |
| Xe | 496,2 | $C_2H_5OH$ | 782,4 | $C_5H_5N$ | 923,8 |
| NO | 531,4 | $CH_3COOH$ | 786,6 | $(CH_3)_3N$ | 941,8 |
| $CO_2$ | 547,7 | $CF_3COOH$ | 698,7 | LiOH | 1008,3 |
| $CH_4$ | 552,3 | $H_2S$ | 712,1 | NaOH | 1037,6 |
| HCl | 564,0 | $H_2Se$ | 716,7 | KOH | 1100,4 |
| HBr | 569,0 | HCN | 717,1 | CsOH | 1125,5 |
| $NF_3$ | 602,5 | $AsH_3$ | 749,8 | | |

***Bảng 7.14.*** **Ái lực với proton của một số bazơ $A^-$ (Axit liên hợp là HA)**

| Axit liên hợp HA | Bazơ $A^-$ | P, $A^-$,(kJ/mol) | Axit liên hợp HA | Bazơ $A^-$ | P, $A^-$,(kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiH_4$ | $SiH_3^-$ | 1554,3 | $GeH_4$ | $GeH_3^-$ | 1509,2 |
| HF | $F^-$ | 1553 | $AsH_3$ | $AsH_2^-$ | 1502 |
| HCl | $Cl^-$ | 1393 | $H_2S$ | $HS^-$ | 1478,6 |
| HBr | $Br^-$ | 1353 | $CH_3COOH$ | $CH_3COO^-$ | 1458,1 |
| HI | $I^-$ | 1314 | HCOOH | $HCOO^-$ | 1444,3 |
| $CH_4$ | $CH_3^-$ | 1741 | $H_2Se$ | $HSe^-$ | 1417,1 |
| $NH_3$ | $NH_2^-$ | 1670 | $HNO_2$ | $NO_2^-$ | 1415,0 |
| $PH_3$ | $PH_2^-$ | 1548 | $HRe(CO)_5$ | $Re(CO)_5^-$ | 1389,1 |
| $H_2O$ | $OH^-$ | 1634 | $HNO_3$ | $NO_3^-$ | 1359,1 |
| HCN | $CN^-$ | 1476 | $CF_3COOH$ | $CF_3COO^-$ | 1350,2 |
| $H_2$ | $H^-$ | 1671 | $HMn(CO)_5$ | $Mn(CO)_5^-$ | 1326,3 |
| $HCF_3$ | $CF_3^-$ | 1571,5 | $HPO_3$ | $PO_3^-$ | 1301,2 |
| $HCCl_3$ | $CC_3^-$ | 1514 | $CH_3OH$ | $CH_3O^-$ | 1585,7 |

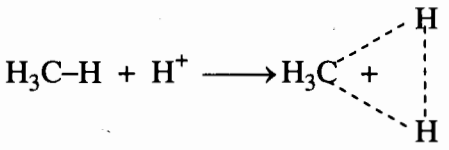
Từ bảng 7.13 ta thấy ngay rằng : trong pha khí, proton cộng vào bất kì phân tử nào, kể cả $CH_4$, đều toả nhiệt. Hơn thế, proton còn cộng cả vào khí hiếm :

$$CH_4 + H^+ \longrightarrow CH_5^+ \quad \Delta H^o = -552,3 \text{ kJ/mol}$$

$$He + H^+ \longrightarrow HeH^+ \quad \Delta H^o = -175,7 \text{ kJ/mol}$$

$$Xe + H^+ \longrightarrow XeH^+ \quad \Delta H^o = -496,2 \text{ kJ/mol}$$

Các số liệu ở bảng 7.13 và 7.14 chứng tỏ proton không sonvat hoá (cũng như các ion không sonvat hoá khác) hoạt động và không bền đến nhường nào. Trong pha khí, nó kết hợp không những với các phân tử có đôi electron tự do chưa tham gia liên kết, electron $\pi$ liên kết mà còn cả với electron $\sigma$ liên kết nữa. Trong trường hợp này đã tạo ra ion 3 tâm với 2 electron được gọi là ion "không kinh điển" :



Ái lực với proton của các anion là rất lớn, lớn kỉ lục là anion metyl ($CH_3^-$, $\Delta H^o = -1741$ kJ/mol). Ion iođua là một bazơ yếu trong nước ($pK_{a(HI)} \approx -10$) nhưng trong pha khí lại tỏ ra là bazơ mạnh hơn so với amoniac (bảng 7.14). Nói chung, ái lực với proton trong pha khí phụ thuộc vào cấu tạo như sau :

| | Các anion > | Các hợp chất hữu cơ có electron tự do, electron π > | Các phân tử chỉ có liên kết σ > | Khí hiếm. |
|---|---|---|---|---|
| P (kJ/mol) | 1675 – 1255 | 875 – 670 | 630 – 525 | 505 – 165 |

Đối với HF người ta đã xác định được các đại lượng nhiệt động của quá trình ion hoá trực tiếp :

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

$\Delta H^o$ (HF) = 1553 kJ/mol $\qquad$ $\Delta S^o$ (HF) = 79,5 J/mol.K.

$\Delta G^o$(HF) = 1531 kJ/mol.

Tương ứng với $\Delta G^o = 1531$ kJ/mol thì $pK_a(HF)_{(k)} = 268$, trong khi đó, ở dung dịch nước $pK_a$(HF) chỉ bằng 3,18.

Đối với các phân tử khác, người ta xác định $\Delta H^o$, $\Delta S^o$ và $\Delta G^o$ một cách gián tiếp, từ đó cũng tính được giá trị $pK_a$ như ghi ở trong bảng 7.15. Các số liệu ở bảng 7.11 và bảng 7.15 cho thấy về tổng thể không có mối tương quan giữa lực axit – bazơ trong dung dịch nước và trong pha khí. Nhưng trong từng nhóm axit riêng biệt thì có. Thí dụ : Đối với dãy HX, lực axit trong dung dịch nước và trong pha khí đều theo trật tự HI > HBr >HCl >HF

| HX | HI | HBr | HCl | HF |
|---|---|---|---|---|
| $pK_a$ (trong nước) | –10 | – 9 | – 7 | 3,18 |
| $pK_a$ (pha khí) | 230 | 236 | 240 | 268 |

Điểm khác biệt là giá trị $pK_a$ trong nước nhỏ hơn rất nhiều so với $pK_a$ trong pha khí. Điều đó là do trong nước $H^+$ và $X^-$ đều được sonvat hoá mạnh nên phản ứng phân li xảy ra dễ dàng hơn nhiều.

***Bảng 7.15.* Giá trị $pK_a$ của một số axit ở trong pha khí và trong nước**

| axit | $pK_a$ (ở pha khí) | $pK_a$ (trong nước) | axit | $pK_a$ (ở pha khí) | $pK_a$ (trong nước) |
|---|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | 287 | ≈ 33 | $C_6H_5NH_2$ | 264 | ≈ 27 |
| $H_2O$ | 281 | 14 | $CF_3CH_2OH$ | 261 | 12,4 |
| $CH_3OH$ | 273 | 15,5 | $C_6H_5COCH_3$ | 261 | 19 |
| $C_6H_5CH_3$ | 273 | ≈ 41 | $CH_3NO_2$ | 258 | 10,2 |
| $C_2H_5OH$ | 271 | 15,9 | $H_2S$ | 254 | 7,0 |
| $(CH_3)_2CHOH$ | 269 | 17,0 | HCN | 253 | 9,2 |
| $(CH_3)_3COH$ | 268 | 18,0 | $C_6H_5OH$ | 252 | 10,0 |
| HF | 268 | 3,18 | $CH_3COOH$ | 250 | 4,76 |
| $CH_3SOCH_3$ | 268 | ≈ 33 | $C_6H_5COOH$ | 243 | 4,20 |
| $CH_3CN$ | 267 | ≈ 25 | HCl | 240 | – 7.0 |
| $C_6H_5C \equiv C-H$ | 266 | 21 | $CHCl_2COOH$ | 236 | 1,26 |
| $CH_3COCH_3$ | 265 | 20 | $HNO_3$ | 233 | –1,4 |

Đối với các *axit cacbon (C – H)* cũng có sự biến đổi song song giá trị $pK_a$ trong nước và trong pha khí.

Đối với các *axit oxi* (O – H) thì có nhiều điều thú vị. Chẳng hạn, trong nước và trong pha khí, lực axit đều giảm theo thứ tự sau :

$$HNO_3 > Cl_2CHCOOH > C_6H_5COOH > CH_3COOH > C_6H_5OH > CF_3CH_2OH > C_nH_{2n+1}OH$$

Nhưng nếu so sánh ancol các bậc với nhau thì trật tự lại khác :

| | $H_2O$ | $CH_3OH$ | $CH_3CH_2OH$ | $(CH_3)_2CHOH$ | $(CH_3)_3COH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $pK_a$ (trong nước) | 14 | 15,5 | 15,9 | 17 | 18 |
| $pK_a$ (pha khí) | 281 | 273 | 271 | 269 | 268 |

Đối với các *axit nitơ* (N–H) cũng có sự khác biệt về trật tự trong nước và trong pha khí.

Lực axit trong nước : $CH_3\overset{+}{N}H_3 > (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2 < (CH_3)_3\overset{+}{N}H$

Lực axit trong pha khí : $CH_3\overset{+}{N}H_3 > (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2 > (CH_3)_3\overset{+}{N}H$

Những sự biến đổi khác biệt trên sẽ được sáng tỏ nếu chúng ta chú ý tới không chỉ hiệu ứng cảm ứng của các nhóm ankyl mà cả tới sự sonvat hóa trong dung dịch nước và khả năng phân cực hoá khác nhau của các gốc ankyl ở pha khí.

## 7.8. DUNG DỊCH ĐỆM

*Dung dịch đệm là dung dịch có giá trị pH không đổi khi pha loãng hay làm đặc hoặc thay đổi rất ít khi thêm một lượng nhỏ axit mạnh hay bazơ mạnh.*

Các dung dịch đệm có thành phần như sau :

– Axit yếu và muối của nó, chẳng hạn như dung dịch của $CH_3COOH$ và $NaCH_3COO$.

– Bazơ yếu và muối của nó, chẳng hạn như dung dịch của $NH_3$ và $NH_4Cl$.

– Một muối trung tính và một muối axit, chẳng hạn như dung dịch của $Na_2CO_3$ và $NaHCO_3$.

– Hai muối axit có hằng số axit khác nhau, chẳng hạn như dung dịch của $NaH_2PO_4$ và $Na_2HPO_4$.

Cứ hai chất trộn với nhau tạo thành một dung dịch đệm được gọi là một cặp đệm.

### 7.8.1. TÍNH pH CỦA DUNG DỊCH ĐỆM

*a) Dung dịch đệm pha từ axit yếu và muối của nó*

Thí dụ : Tính pH của dung dịch gồm $CH_3COOH$ có nồng độ ban đầu là $C_a$ (mol /l) và $NaCH_3COO$ có nồng độ ban đầu là $C_m$ (mol/l).

Trong dung dịch, muối $NaCH_3COO$ phân li hoàn toàn nên nồng độ ban đầu của ion $CH_3COO^-$ trong dung dịch bằng $C_m$ (mol/l). Xét cân bằng của $CH_3COOH$ và $CH_3COO^-$ trong dung dịch.

| | $CH_3COOH$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+$ | + | $CH_3COO^-$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Nồng độ ban đầu (mol/l) | $C_a$ | | | | $C_m$ |
| Biến thiên nồng độ (mol/l) | – x | | + x | | + x |
| Nồng độ cân bằng | $C_a$ – x | | x | | $C_m$ + x. |

Vì $K_a$ của axit $CH_3COOH$ nhỏ nên quá trình phân li của axit là yếu nên có thể coi $C_a - x \approx C_a$ và $C_m + x \approx C_m$.

Khi đó có thể viết : $\frac{[H^+].C_m}{C_a} = K_a$

suy ra : $[H^+] = K_a . \frac{C_a}{C_m}$

và $pH = pK_a - lgC_a + lgC_m$ hay $pH = pK_a + lg\frac{C_m}{C_a}$ (7.18)

Đây là biểu thức tổng quát để tính pH của dung dịch đệm pha từ một axit yếu và muối của nó.

*b) Dung dịch đệm pha từ bazơ yếu và muối của nó*

Thí dụ : Tính pH của dung dịch hỗn hợp gồm $NH_3$ có nồng độ ban đầu là $C_b$ (mol/l) và $NH_4Cl$ có nồng độ ban đầu là $C_m$ (mol/l).

Trong dung dịch muối $NH_4Cl$ phân li hoàn toàn nên nồng độ $NH_4^+$ bằng $C_m$ mol/l.

Xét cân bằng sau trong dung dịch :

| | $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons$ | $NH_4^+ +$ | $OH^-$ |
|---|---|---|---|
| Nồng độ ban đầu (mol/l) | $C_b$ | $C_m$ | |
| Biến thiên nồng độ (mol/l) | $-x$ | $+x$ | $+x$ |
| Nồng độ cân bằng (mol/l) | $C_b - x$ | $C_m + x$ | $x$ |

Vì hằng số bazơ của $NH_3$ nhỏ nên có thể coi $C_b - x \approx C_b$ ; $C_m + x \approx C_m$

Ta có thể viết : $K_b = \frac{[OH^-].C_m}{C_b}$

Suy ra : $[OH^-] = K_b . \frac{C_b}{C_m}$

$pOH = pK_b - lg\frac{C_b}{C_m}$

và $pH = 14 - pK_b - lg\frac{C_m}{C_b}$ (7.19)

Đây là biểu thức tổng quát để tính pH của dung dịch đệm pha từ bazơ yếu và muối của nó. Từ các biểu thức 7.18 và 7.19 ta thấy pH của dung dịch đệm không những phụ thuộc vào hằng số axit của axit yếu hoặc hằng số bazơ của bazơ yếu mà còn phụ thuộc vào tỉ lệ nồng độ của muối và axit hoặc tỉ lệ nồng độ của muối và bazơ. Do đó, axit yếu và muối của nó hoặc bazơ yếu và muối của nó ta có thể pha được các dung dịch đệm có pH khác nhau bằng cách thay đổi tỉ lệ muối và axit hoặc muối và bazơ.

### 7.8.2. TÁC DỤNG CỦA DUNG DỊCH ĐỆM

– Dung dịch đệm có khả năng giữ cho pH của nó không thay đổi khi bị pha loãng hay làm đặc hơn không nhiều. Sở dĩ dung dịch đệm có tác dụng đó là vì khi bị pha loãng hay làm đặc thì nồng độ của muối và axit hay của muối và bazơ trong dung dịch đều giảm hoặc tăng như nhau nên tỉ số của các nồng độ đó vẫn không thay đổi làm cho pH của dung dịch không thay đổi (xem công thức tính pH của dung dịch đệm 7.18 và 7.19).

Cần lưu ý rằng nếu bị pha loãng hay làm đặc hơn nhiều lần thì pH của dung dịch cũng bị thay đổi bởi vì nồng độ dung dịch thay đổi quá lớn cũng ảnh hưởng đến độ phân li của axit hoặc bazơ yếu.

– Dung dịch đệm có khả năng giữ cho pH của dung dịch thay đổi rất ít khi thêm vào dung dịch đó một lượng nhỏ bazơ mạnh hay axit mạnh.

Chẳng hạn, pH của dung dịch đệm chứa 0,1 mol $CH_3COOH$ và 0,1 mol $CH_3COOK$ trong một lit dung dịch bằng :

$$pH = 4,757 + \lg\frac{0,1}{0,1} = 4,757$$

Nếu thêm 0,005 mol KOH vào 1 lít nước nguyên chất thì nồng độ ion $OH^-$ tăng từ $10^{-7}$ lên $5.10^{-3}$ mol/l. Do đó, pH của dung dịch sẽ tăng từ 7 lên 11,69, nghĩa là tăng lên tới 4,69 đơn vị. Nhưng nếu thêm 0,005 mol KOH vào 1 lít dung dịch đệm trên thì vì trong dung dịch có axit axetic nên phản ứng trung hoà sau xảy ra ; 0,005 mol axit $CH_3COOH$ đã phản ứng để tạo ta 0,005 mol $CH_3COO^-$ :

$$\underset{0,005\ mol/l}{OH^-} + \underset{0,005\ mol/l}{CH_3COOH} \longrightarrow H_2O + \underset{0,005\ mol/l}{CH_3COO^-} \qquad (a)$$

Khi đó, nồng độ của phân tử axit không phân li giảm xuống và bằng :

$[CH_3COOH] = (0,100 - 0,005)\ mol/l = 0,095\ mol/l.$

Nồng độ ion $CH_3COO^-$ tăng lên và bằng :

$[CH_3COO^-] = (0,100 + 0,005)\ mol/l = 0,105\ mol/l.$

Theo biểu thức (7.18), tính được :

$$pH = 4,757 + \lg\frac{0,105}{0,095} = 4,801.$$

Như vậy, pH của dung dịch đệm trên tăng lên không đáng kể (4,801 – 4,757 = 0,044 đơn vị). Tương tự, nếu thêm 0,005 mol axit HCl vào 1 lít dung dịch đệm trên thì hầu như 0,005 mol $H^+$ sinh ra sẽ tác dụng ngay với ion $CH_3COO^-$ để tạo ra axit axetic là axit yếu :

$$\underset{0,005\ mol/l}{H^+} + \underset{0,005\ mol/l}{CH_3COO^-} \longrightarrow \underset{0,005\ mol/l}{CH_3COOH} \qquad (b)$$

Điều đó dẫn đến nồng độ của axit không phân li tăng lên và bằng :

$[CH_3COOH] = (0,100 + 0,005)\ mol/l = 0,105\ mol/l.$

còn nồng độ ion $[CH_3COO^-]$ giảm xuống và bằng :

$[CH_3COO^-] = (0,100 - 0,005)\ mol/l = 0,095\ mol/l.$

Khi đó : $$pH = 4,757 + \lg\frac{0,095}{0,105} = 4,713.$$

Như vậy pH của dung dịch đệm trên giảm đi không đáng kể (4,757 – 4,713 = 0,044 đơn vị).

Bảng 7.16 đã chỉ ra các giá trị pH khi thêm một lượng KOH hay một lượng axit HCl vào dung dịch đệm tạo bởi axit $CH_3COOH$ 0,1M và $CH_3COOK$ 0,1M.

***Bảng 7.16.*** **Giá trị pH của dung dịch đệm $CH_3COOH$ 0,1M và $CH_3COOK$ 0,1M khi thêm một lượng bazơ mạnh hay axit mạnh**

| Lượng KOH thêm vào (mol/l) | $[H^+]$ (mol/l) trong dung dịch đệm | pH của dung dịch đệm | Lượng HCl thêm vào (mol/l) | $[H^+]$ (mol/l) trong dung dịch đệm | pH của dung dịch đệm |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | $1,75.10^{-5}$ | 4, 757 | 0,0 | $1,75.10^{-5}$ | 7,57 |
| 0,0001 | $1,77.10^{-5}$ | 4,758 | 0,0001 | $1,75.10^{-5}$ | 4,756 |
| 0,001 | $1,72.10^{-5}$ | 7,766 | 0,001 | $1,79.10^{-5}$ | 4,748 |
| 0,005 | $1,58.10^{-5}$ | 4,801 | 0,005 | $1,93.10^{-5}$ | 4,713 |
| 0,010 | $1,43.10^{-5}$ | 4,844 | 0,010 | $2,14.10^{-5}$ | 4,670 |
| 0,050 | $0,583.10^{-5}$ | 5,234 | 0,050 | $5,25.10^{-5}$ | 4,280 |

Sở dĩ dung dịch đệm trên đã "chống đỡ" được sự thay đổi đột ngột của môi trường khi thêm một lượng nhỏ KOH (là bazơ mạnh) hay một lượng nhỏ HCl (là axit mạnh) vào là do nó đã biến được axit mạnh HCl thành axit yếu (axit $CH_3COOH$) và biến được bazơ mạnh ($OH^-$) thành bazơ yếu (bazơ $CH_3COO^-$) theo các phản ứng (a) và (b) và minh hoạ ở hình 7.8.

Dung dịch đệm có vai trò quan trọng trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp hoá học. Nó có khả năng duy trì pH dung dịch ổn định để thực hiện phản ứng tổng hợp vô cơ, tổng hợp hữu cơ, đặc biệt là các phản ứng lên men và nhiều phản ứng khác. Trong cơ thể

của động vật cao cấp, đặc biệt là người, pH trong dịch tế bào, trong máu và trong những dịch khác dao động trong một khoảng rất hẹp là nhờ có các hệ đệm. Thí dụ, pH của máu chỉ thay đổi trong khoảng 7,30 – 7,42 (trung bình ≈ 7,36) là do trong máu có các hệ đệm sau :

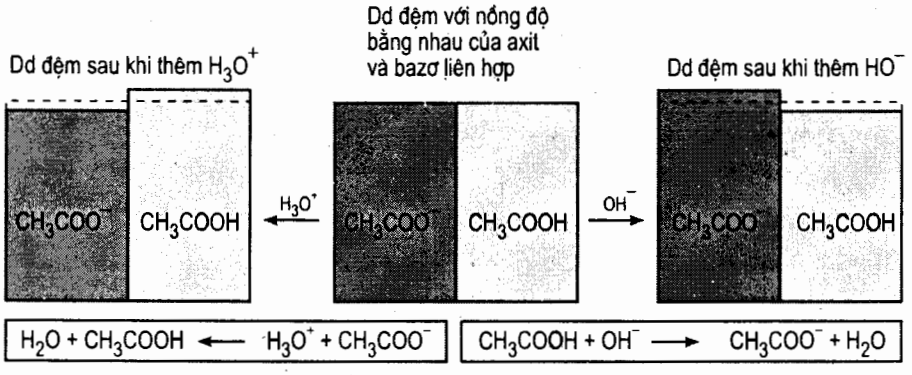
– Axit cacbonic và muối bicacbonat $MHCO_3$ (M = K, Na).

– Mononatri photphat $NaH_2PO_4$ và đinatri photphat $Na_2HPO_4$.

– Protein và natri proteinat.

– Hemoglobin và kali hemoglobinat.

– Axit hữu cơ và muối của axit hữu cơ...




**Hình 7.8.** Cách thức hoạt động của dung dịch đệm $CH_3COOH/CH_3COO^-$

## 7.9. SỰ DUNG MÔI PHÂN CỦA MUỐI

Xét về mặt hình thức, phản ứng trao đổi giữa các thành phần của muối với các thành phần của dung môi được gọi là phản ứng *dung môi phân*. Trong trường hợp dung môi là nước thì người ta gọi đó là *phản ứng thuỷ phân*.

Thí dụ :

$$CH_3COONa + H–OH \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH \quad (1)$$

Sau đây ta sẽ vận dụng lí thuyết về phản ứng axit - bazơ để xem xét bản chất của phản ứng dung môi phân.

### 7.9.1. SỰ THUỶ PHÂN CỦA MUỐI

Theo quan điểm của thuyết Areniuyt thì sự thuỷ phân là phản ứng ngược với phản ứng trung hoà. Chẳng hạn như ở phản ứng thuỷ phân (1), muối đã tác dụng với nước để tạo thành axit và bazơ.

Theo quan điểm của thuyết Brostet, bản chất của phản ứng (1) được biểu hiện ở phản ứng ion thu gọn của nó :

$$H\text{–}OH + CH_3COO^- \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH \quad (2)$$

Phản ứng (2) cũng có dạng của phản ứng axit - bazơ kiểu :

$$Axit1 + Bazơ2 \rightleftharpoons Bazơ1 + Axit2$$

Tuy nhiên, phản ứng (2) có điểm khác biệt là bazơ 1 ($OH^-$) mạnh hơn so với bazơ 2 ($CH_3COO^-$), tức là phản ứng (2) xảy ra ngược với chiều diễn biến bình thường của phản ứng axit - bazơ Bronstet (xem mục 7.3). Xét theo cả hai quan điểm thì đều thấy sự thuỷ phân là phản ứng ngược với phản ứng trung hoà, vậy mà nó vẫn xảy ra được. Nguyên nhân chính là ở yếu tố nồng độ đã tác động tới cân bằng ở các phản ứng đó. Thật vậy : khi ta hoà tan muối vào nước, vì nồng độ của ion $H_3O^+$ và $OH^-$ trong nước rất nhỏ ($10^{-7}$ M) nên các thành phần của muối gặp ngay các phân tử nước và tương tác với chúng không những tạo thành các ion hiđrat hoá mà còn theo kiểu phản ứng axit - bazơ như (1) hoặc (2). Lúc đầu phản ứng thuận chiếm ưu thế, nhưng dần dần nồng độ các chất ở vế bên phải tăng lên, phản ứng nghịch (tức phản ứng trung hoà) mạnh lên dẫn tới trạng thái cân bằng. Chính vì vậy, nếu không có những yếu tố đặc biệt thuận lợi, thì phản ứng thuỷ phân không thể xảy ra hoàn toàn được.

Ta hãy xét sự thuỷ phân của 4 loại muối dựa vào lực axit hoặc bazơ của những ion hợp thành muối so với nước. Xét như thế cho phép tiên đoán phản ứng thuỷ phân của muối tạo ra môi trường gì.

*a) Muối tạo thành từ bazơ mạnh và axit mạnh*

Thuộc loại này có các muối peclorat, clorat, nitrat, clorua, bromua, iođua của các cation kim loại kiềm, kiềm thổ (trừ Be), họ lantan và họ actini.

Thí dụ : NaCl, $MgBr_2$, $La(NO_3)_3$, $Ba(ClO_4)_2$, $Ac(ClO_3)_3$ ...

Bởi vì các anion gốc axit ở các muối này đều là các bazơ yếu hơn nước (bảng 7.1 và 7.11) nên chúng không phản ứng với nước theo kiểu phản ứng axit – bazơ Bronstet mà chỉ phản ứng tạo ra các ion hiđrat hoá theo kiểu axit - bazơ Liuyt (mục 7.12) như sau :

$$M^{x+} + nH_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_n]^{x+} \text{ (cation hiđrat hoá)}$$

$$A^{y-} + nH_2O \rightleftharpoons [A(H_2O)_n]^{y-} \text{ (anion hiđrat hoá)}$$

Vì lực axit - bazơ của các cation hiđrat hoá và anion bị hiđrat hoá loại trên đều yếu hơn nước nên chúng không phản ứng tiếp với nước (mục 7.4.7c)

Như vậy, muối loại này không bị thuỷ phân, môi trường vẫn trung tính.

*b) Muối tạo thành từ bazơ mạnh và axit yếu*

Thuộc loại này có muối xianua, axetat, cacbonat, sunfua, photphat, fomiat ... của cation kim loại kiềm, kiềm thổ (trừ Be) họ lantan, họ actini.

Thí dụ : KCN, $Ba(CH_3COO)_2$, $Na_2S$, $Na_3PO_4$, $La(HCOO)_3$ ...

Khi tan trong nước các muối loại trên sẽ phân li hoàn toàn thành các cation và các anion. Vì các cation của các muối đó đều không bị thuỷ phân (mục a đã xét), còn các anion đều có lực bazơ mạnh hơn nước nên chỉ có các anion phản ứng với nước :

$$\underset{\text{Bazơ1}}{A^-} + \underset{\text{Axit2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Axit1}}{HA} + \underset{\text{Bazơ2}}{OH^-}$$

Trong phản ứng thuỷ phân trên, anion $A^-$ đã giành proton của nước để tạo ra axit yếu HA và giải phóng ra bazơ mạnh $OH^-$ làm cho dung dịch có môi trường bazơ.

Thí dụ, xét phản ứng thuỷ phân muối K(HCOO) và $Na_3PO_4$ :

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$$

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \quad \text{(nấc 1)}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \quad \text{(nấc 2)}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \quad \text{(nấc 3)}$$

Phản ứng thuỷ phân ion fomiat tạo ra axit fomic là axit yếu và bazơ $OH^-$ làm cho dung dịch có môi trường bazơ.

Phản ứng thuỷ phân ion photphat chỉ xảy ra ở nấc 1 và nấc 2 là chính, còn nấc 3 xảy ra rất yếu vì ion $OH^-$ sinh ra ở nấc 1 và nấc 2 đã ngăn cản sự tạo thành axit phophoric ở nấc 3. Dung dịch có môi trường bazơ.

*c) Muối tạo thành từ bazơ yếu và axit mạnh*

Điển hình của loại muối này là các muối peclorat, clorat, nitrat, clorua, bromua, iođua của amoni và đa số các kim loại ở phía phải của bảng tuần hoàn. Ví như : $NH_4Cl$, $BeBr_2$, $AlCl_3$, $Fe(ClO_4)_3$, $CrCl_3$ ...

Đối với loại muối này chỉ có các cation phản ứng đáng kể với nước :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$M^{x+} + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)^{(x-1)+} + H_3O^+$$

Thực ra quá trình thuỷ phân cation kim loại của các muối này xảy ra như sau :

$$M^{x+} + nH_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_n]^{x+}$$

$$[M(H_2O)_n]^{x+} + H_2O \rightleftharpoons [M(OH)(H_2O)_{n-1}]^{(x-1)+} + H_3O^+$$

Axit1 Bazơ2 Bazơ1 Axit2

M : $Be^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Cu^{2+}$ ...

Sở dĩ như vậy là vì tất cả các ion trong dung dịch nước đều bị hiđrat hoá (xem mục 6.3). Vấn đề chính là các ion hiđrat hoá đó có lực axit hay bazơ mạnh hơn nước không (mục 7.4.7c). Nếu lực axit hoặc bazơ của chúng mạnh hơn nước thì chúng mới có khả năng tham gia phản ứng axit – bazơ với nước, nghĩa là tham gia phản ứng thuỷ phân. Còn nếu lực axit hoặc bazơ của chúng yếu hơn nước thì chúng chỉ tồn tại trong dung dịch nước dưới dạng ion hiđrat hoá. Ở các phản ứng trên, để cho gọn thường người ta hay viết ion đơn giản mà không viết ion hiđrat hoá.

Một số cation kim loại hiđrat hoá thể hiện lực axit mạnh hơn nước rất nhiều. Đó là những cation có bán kính nhỏ, điện tích lớn. Thí dụ : $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ; $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ... (xem mục 7.4.7.c). Chúng tham gia phản ứng thuỷ phân khá mạnh.

Thí dụ, phản ứng thuỷ phân $NH_4NO_3$ và $Al(NO_3)_3$ như sau :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+ \quad \text{(nấc 1)}$$

$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_2(H_2O)_4]^+ + H_3O^+ \quad \text{(nấc 2)}$$

$$[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_3(H_2O)_3] + H_3O^+ \quad \text{(nấc 3)}$$

Phản ứng thuỷ phân $NH_4NO_3$ đã tạo ra $NH_3$ là bazơ yếu và $H_3O^+$ là axit mạnh nên dung dịch có môi trường axit. Đối với muối $Al(NO_3)_3$, cũng lập luận tương tự như với muối $Na_3PO_4$, phản ứng thuỷ phân chỉ xảy ra ở nấc 1 và nấc 2 là chủ yếu, còn nấc 3 rất yếu. Tuy nhiên nếu tác động các yếu tố làm tăng tốc độ thuỷ phân như đun nóng hoặc pha loãng dung dịch thì phản ứng thuỷ phân có thể xảy ra đến nấc cuối cùng.

Thí dụ : Để làm sạch nước, người ta đã hoà tan một ít phèn nhôm kali $K_2Al_2(SO_4)_3.24\ H_2O$ vào một lượng lớn nước. Do dung dịch rất loãng, phản ứng thuỷ phân ion $Al^{3+}$ xảy ra đến cùng tạo ra $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$ kết tủa keo hấp phụ các chất bẩn lơ lửng và các vi khuẩn có trong nước lắng xuống đáy làm trong nước.

*d) Muối của bazơ yếu và axit yếu*

Thuộc loại này có muối xianua, axetat, cacbonat, sunfua, ... của các kim loại ở bên phải của bảng tuần hoàn và của ion amoni. Thí dụ : $Al_2S_3$, $Cr_2(CO_3)_3$, $NH_4CH_3COO$, $NH_4CN$ ...

Trừ muối amoni ra, các muối loại này rất ít tan nhưng khi tan thì phân li hoàn toàn thành các ion. Phản ứng của các ion với nước có thể xảy ra hoàn toàn do sản phẩm thuỷ phân là chất kết tủa, bay hơi, hoặc điện li yếu. Thí dụ, nhôm sunfua khi tương tác với nước tạo ra nhôm hiđroxit kết tủa và khí hiđrosunfua bay lên chỉ để lại rất ít ion $Al^{3+}$ và $S^{2-}$ trong dung dịch :

$$Al_2S_{3\,(r)} + 6H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S_{(k)}\uparrow$$

Muối amoni của axit yếu khi tan trong nước điện li hoàn toàn thành các ion. Các cation và anion của chúng đều phản ứng với nước nhưng mức độ có khác nhau phụ thuộc vào độ mạnh tương đối của axit amoni và bazơ anion tạo thành muối đó. Thí dụ, phản ứng thuỷ phân amoni axetat :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_{a,NH_4^+} = 5{,}6.10^{-10}$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad K_{b,CH_3COO^-} = 5{,}7.10^{-10}$$

Độ mạnh của axit $NH_4^+$ và của bazơ $CH_3COO^-$ gần như nhau nên môi trường của dung dịch gần như trung tính.

## 7.9.2. HẰNG SỐ THUỶ PHÂN VÀ ĐỘ THUỶ PHÂN

*a) Xét sự thuỷ phân của muối tạo thành từ bazơ mạnh và axit yếu*

Như ở mục 7.9.1b đã thấy anion gốc axit ở muối loại này là bazơ mạnh hơn nước. Thí dụ : Đối với muối NaA, anion $A^-$ là bazơ mạnh hơn nước :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

Phản ứng thuỷ phân là phản ứng thuận nghịch nên có thể áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng thuỷ phân trên và viết được phương trình của hằng số thuỷ phân như sau :

$$K_{tp} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \qquad (7.20)$$

So sánh với công thức 7.9c mục 7.4.5a ta thấy hằng số thuỷ phân của anion $A^-$ chính là hằng số bazơ, $K_b$, của bazơ $A^-$. Mặt khác, đối với bazơ $A^-$ thì HA là axit liên hợp với nó, do đó $K_{b,A^-}.K_{a,HA} = K_{H_2O}$ (mục 7.4.6).

Từ đó ta có thể viết :

$$K_{tp} = K_{b,A^-} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a,HA}} \qquad (7.21)$$

Quan hệ này cho phép tính được hằng số thuỷ phân, vì giá trị $K_a$ thường dễ dàng tìm thấy trong các bảng tra cứu.

Phương trình (7.21) cho thấy hằng số thuỷ phân $K_{tp}$ tỉ lệ nghịch với hằng số phân li axit của axit HA. Như vậy, axit HA càng yếu, $K_a$ càng nhỏ thì $K_{tp}$ của muối càng lớn, nghĩa là sự thuỷ phân của muối càng mạnh.

Thí dụ : Ở 25 °C, $K_a$ của axit nitrơ là $7{,}1.10^{-4}$. Hỏi hằng số thuỷ phân của muối natri nitrit là bao nhiêu ?

$$K_{tp} = \frac{10^{-14}}{7{,}1.10^{-4}} = 1{,}4.10^{-11}$$

Gọi *độ thuỷ phân* $\alpha_{tp}$ là tỉ số giữa số ion $A^-$ bị thuỷ phân và tổng số ion $A^-$ do muối phân li ra. Khi đó đối với phản ứng thuỷ phân ta có:

| | $A^-$ | + $H_2O$ ⇌ | HA | + $OH^-$ |
|---|---|---|---|---|
| Nồng độ ban đầu (mol/l) | C | | | |
| Biến thiên nồng độ (mol/l) | $-\alpha_{tp}.C$ | | $+\alpha_{tp}.C$ | $+\alpha_{tp}C$ |
| Nồng độ cân bằng (mol/l) | $C-\alpha_{tp}.C$ | | $\alpha_{tp}.C$ | $\alpha_{tp}C$ |

Từ đó ta có :

$$K_{tp} = \frac{(\alpha_{tp})^2.C^2}{C(1-\alpha_{tp})} \quad \text{hay} \quad K_{tp} = \frac{(\alpha_{tp})^2.C}{(1-\alpha_{tp})} \qquad (7.22)$$

Khi $\alpha_{tp} << 1$, ta có thể coi $1-\alpha_{tp} \approx 1$ và viết được :

$$K_{tp} \approx \alpha_{tp}^2.C \qquad (7.23a)$$

Suy ra : $$\alpha_{tp} = \sqrt{\frac{K_{tp}}{C}} \text{ hay } \alpha_{tp} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a.C}} \qquad (7.23b)$$

Từ phương trình 7.23b, ta thấy giữa hằng số thuỷ phân và độ thuỷ phân có một quan hệ định lượng với nhau. Biết hằng số thuỷ phân có thể xác định được độ thuỷ phân và ngược lại. Độ thuỷ phân $\alpha_{tp}$ tỉ lệ nghịch với căn bậc hai nồng độ của muối NaA, nghĩa là dung dịch của muối càng loãng thì muối bị thuỷ phân càng mạnh.

Như vậy, hằng số thuỷ phân $K_{tp}$ và độ thuỷ phân $\alpha_{tp}$ đều có thể đặc trưng cho mức độ thuỷ phân của muối.

Biết hằng số thuỷ phân $K_{tp}$ của anion $A^-$, ta có thể tính pH của dung dịch phản ứng thuỷ phân muối NaA tương tự như tính pH của dung dịch bazơ $A^-$ (xem mục 7.4.5).

Thí dụ : Tính nồng độ ion $OH^-$ và pH của dung dịch NaCN 0,10M. Biết $K_a$ của HCN ở 25 °C là $6,2.10^{-10}$.

Đối với muối NaCN, chỉ có anion $CN^-$ là tham gia phản ứng thuỷ phân.

| | $CN^-$ + | $H_2O$ ⇌ | HCN + | $OH^-$ | $K_{tp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Nồng độ ban đầu (mol/l) | 0,10 | | | | |
| Nồng độ cân bằng (mol/l) | 0,10 –x | | x | x | |

Vậy :

$$K_{tp} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{1.10^{-14}}{6,2.10^{-10}} = 1,6.10^{-5}$$

Thay nồng độ các chất vào ta được :

$$K_{tp} = \frac{x.x}{0,1-x} \approx \frac{x^2}{0,10} = 1,6.10^{-6} \text{ (với } 0,10 - x \approx 0,1).$$

$$x = [OH^-] = 1,3.10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Ta thấy rằng : $0,10 - x = 0,10 - 1,3.10^{-3} \approx 0,1$ như đã làm gọn ở trên.

$$pOH = -\lg 1,3.10^{-3} = 2,89$$

$$pH = 14 - 2,89 = 11,11$$

Như vậy, dung dịch có môi trường kiềm đúng như dự đoán ở mục 7.9.1.

*b) Xét sự thuỷ phân của muối tạo thành từ bazơ yếu và axit mạnh*

Như đã thấy ở mục 7.9.1c cation kim loại của muối loại này tạo ra ion hiđrat hoá với lực axit mạnh hơn nước. Để cho gọn, ta viết với ion đơn giản :

$$M^+ + 2H_2O \rightleftharpoons MOH + H_3O^+$$

hoặc

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Lập luận tương tự như trên ta sẽ được kết quả :

$$K_{tp} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \tag{7.24}$$

và

$$\alpha_{tp} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b.C}} \tag{7.25}$$

Phương trình (7.24) cho thấy hằng số thuỷ phân $K_{tp}$ tỉ lệ nghịch với hằng số phân li bazơ của bazơ MOH hoặc bazơ $NH_3$.

Như vậy, bazơ càng yếu, $K_b$ càng nhỏ thì $K_{tp}$ của muối càng lớn, nghĩa là sự thuỷ phân của muối càng mạnh.

Còn từ phương trình (7.25) ta cũng thấy : khi nồng độ của muối càng nhỏ thì độ thuỷ phân của muối càng lớn, nghĩa là muối bị thuỷ phân càng mạnh.

Dựa vào phương trình (7.24) ta cũng có thể tính được $K_{tp}$. Sau đó có thể tính pH của dung dịch muối thuỷ phân tương tự như tính pH của dung dịch axit yếu (xem mục 7.4.4).

Thí dụ : Tính nồng độ ion $H^+$ và pH của dung dịch $NH_4Cl$ 0,10M. Biết $K_b$ của $NH_3$ là $1{,}8.10^{-5}$. Đối với muối này chỉ có cation $NH_4^+$ là tham gia phản ứng thuỷ phân.

| | $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ | | $K_{tp}$ |
|---|---|---|---|
| Nồng độ ban đầu (mol/l) | 0,10 | 0 | 0 |
| Nồng độ cân bằng (mol/l) | 0,10 – x | x | x |

$$K_{tp} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x.x}{(0{,}10-x)} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1{,}8.10^{-5}} = 5{,}6.10^{-10}$$

Với $0{,}10 - x \approx 0{,}1$ ta được :

$x^2 = 5{,}5.10^{-11} \rightarrow x = 7{,}4.10^{-6}$ (rõ ràng là $0{,}10 - 7{,}4.10^{-6} \approx 0{,}10$).

$pH = -lg[H^+] = -lg7{,}4.10^{-6} = 5{,}14$

Dung dịch có môi trường axit đúng như dự đoán ở mục 7.9.1.

*c) Xét sự thuỷ phân của muối tạo thành từ bazơ yếu và axit yếu*

Như ở mục 7.9.1d ta thấy, đối với muối này, cả cation $M^+$ và anion $A^-$ đều tham gia phản ứng thuỷ phân. $H_3O^+$ và $OH^-$ sinh ra trong hai quá trình thuỷ phân sẽ phản ứng với nhau.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $M^+$ | + | $2H_2O$ | $\rightleftharpoons$ | MOH | + | $H_3O^+$ (a) |
| $A^-$ | + | $H_2O$ | $\rightleftharpoons$ | HA | + | $OH^-$ (b) |
| $H_3O^+$ | + | $OH^-$ | $\rightleftharpoons$ | $2H_2O$ | | (c) |
| $M^+$ | + | $H_2O + A^-$ | $\rightleftharpoons$ | MOH | + | HA (d) |

Phương trình tổng (d) là tổng của ba phương trình trên và hằng số cân bằng đối với phương trình tổng quát sẽ bằng tích các hằng số cân bằng của ba phương trình phản ứng hợp thành :

Đối với phương trình (a) có : $K_{tp,M^+} = \dfrac{K_{H_2O}}{K_{b,MOH}}$

Đối với phương trình (b) có : $K_{tp,A^-} = \dfrac{K_{H_2O}}{K_{a,HA}}$

Đối với phương trình (c) có : $K = \dfrac{1}{K_{H_2O}}$

Vậy đối với phương trình tổng quát (d) có :

$$K_{tp} = \frac{K_{H_2O}}{K_{b,MOH}} \cdot \frac{K_{H_2O}}{K_{a,HA}} \cdot \frac{1}{K_{H_2O}}, \text{ suy ra } K_{tp} = \frac{K_{H_2O}}{K_b.K_a} \qquad (7.26)$$

Tiếp theo ta có thể tính độ thuỷ phân của muối MA.

$$M^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons MOH + HA$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nồng độ ban đầu (mol/l) | C | C | | |
| Biến thiên nồng độ (mol/l) | $-\alpha_{tp}.C$ | $-\alpha_{tp}.C$ | $+\alpha_{tp}.C$ | $+\alpha_{tp}C$ |
| Nồng độ cân bằng (mol/l) | $C-\alpha_{tp}.C$ | $C-\alpha_{tp}.C$ | $\alpha_{tp}.C$ | $\alpha_{tp}C$ |

Thay nồng độ vào ta được :

$$K_{tp} = \frac{(\alpha_{tp})^2.C^2}{C^2(1-\alpha_{tp})^2} = \frac{(\alpha_{tp})^2.}{(1-\alpha_{tp})^2}$$

Trong trường hợp $\alpha_{tp} << 1$, thì:

$$K_{tp} \approx \alpha_{tp}^2 \text{ . Suy ra : } \alpha_{tp} = \sqrt{K_{tp}} \qquad (7.27)$$

Dựa vào phương trình (7.26) ta có thể tính được pH của dung dịch muối MA.

Thí dụ 1 . Tính pH của dung dịch $NH_4CN$ 0,01M.

Đối với muối $NH_4CN$, ta viết được phương trình phản ứng sau :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad K_{tp,NH_4^+} = 5{,}5.10^{-10}$$

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \quad K_{tp,CN^-} = 1{,}6.10^{-5}$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O \quad K = \frac{1}{K_{H_2O}}$$

$$NH_4^+ + CN^- \rightleftharpoons NH_3 + HCN \quad K_{tp} = 1{,}0$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nồng độ ban đầu (mol/l) | 0,01 | 0,01 | | |
| Nồng độ cân bằng (mol/l) | 0,01 – x | 0,01 – x | x | x |

Thay nồng độ vào ta được :

$$K_{tp} = \frac{x^2}{(0,01-x)^2} = 1, \text{ suy ra } \frac{x}{0,01-x} = 1$$

$\Rightarrow x = 0,01 - x$ ; $x = 0,005$ mol/l.

Vậy : $[NH_3] = [HCN] = 0,005$ mol/l.

$[NH_4^+] = [CN^-] = 0,01 - 0,005 = 0,005$ mol/l.

Ghi chú : Ở đây, $K_{tp,NH_4^+}$ và $K_{tp,CN^-}$, đều nhỏ nên ta có thể giả thiết rằng nồng độ ion $NH_4^+$ và ion $CN^-$ phản ứng với nước là gần bằng nhau, nên mới đặt nồng độ cân bằng của $[NH_4^+] = [CN^-] = (0,01 - x)$ (mol/l).

Tiếp theo có thể tính pH của dung dịch dựa vào nồng độ $[CN^-]$, [HCN] và $K_{a,HCN}$:

$$K_{a,HCN} = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = 6,2.10^{-10}$$

Thay nồng độ cân bằng của $CN^-$ và HCN vào phương trình trên ta được :

$$\frac{[H_3O^+].0.005}{0,005} = 6,2.10^{-10} \rightarrow [H_3O^+] = 6,2.10^{-10} \text{ mol/l.}$$

$$\Rightarrow pH = -\lg(6,2.10^{-10}) = 9,2.$$

Vậy dung dịch muối $NH_4CN$ 0,01M có pH = 9,2 nghĩa là môi trường kiềm. Sở dĩ như vậy là vì hằng số thuỷ phân của $NH_4^+$ nhỏ hơn hằng số thuỷ phân của $CN^-$. $K_{b,NH_3}$ lớn hơn $K_{a,HCN}$.

Thí dụ 2 : Tính pH của dung dịch $Fe(NO_2)_3$ 0,01M. Biết ở 25 °C $K_{tp}$ nấc1 của $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (chính là $K_a$ của nó) bằng $6,3.10^{-3}$, $K_a$ của $HNO_2$ bằng $7,2.10^{-4}$. Đối với muối $Fe(NO_2)_3$, đầu tiên ion $Fe^{3+}$ phản ứng với nước tạo ra ion hiđrat $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Cả hai ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ và $NO_2^-$ đều tham gia phản ứng thuỷ phân :

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \qquad K_{t,p} = 6,3.10^{-3}$$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^- \qquad K_{t,p} = 1,4.10^{-11}$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K = 10^{14}$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + NO_2^- \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + HNO_2 \qquad K_{tp} = 8,8$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,01 | | |
| 0,01 – x | 0,01 – x | x | x |

$$\frac{x^2}{(0,01-x)^2} = 8,8 \rightarrow \frac{x}{0,01-x} = \sqrt{8,8} \approx 3.$$

$x = (0,01 - x).3 \rightarrow x = 9,1.10^{-3}$ mol/l.

$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} = [HNO_2] = 9,1.10^{-3}$ mol/l.

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} = [NO_2^-] = 0,01 - 0,0091 = 0,0009$ mol/l.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a.[HNO_2]}{[NO_2^-]} \rightarrow$$

$$[H_3O^+] = \frac{7,2.10^{-4}.9,0.10^{-4}}{9,1.10^{-3}} = 7,12.10^{-5} \text{ mol/l}$$

$pH = -lg(7,12.10^{-5}) = 4,15.$

Dung dịch muối $Fe(NO_2)_3$ có pH = 4,15 nghĩa là môi trường axit. Sở dĩ như vậy là vì $K_{tp}$ của $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ lớn hơn $K_{tp}$ của $NO_2^-$ do hằng số bazơ của $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ ($K_b = 1,6.10^{-12}$) nhỏ hơn $K_{a,HNO_2}$.

Như vậy, pH của dung dịch muối tạo thành từ axit yếu và bazơ yếu phụ thuộc vào độ mạnh tương đối của axit và bazơ yếu tạo ra muối đó.

### 7.9.3*. SỰ DUNG MÔI PHÂN CỦA CÁC MUỐI

Tương tự như trong dung môi nước, khi hoà tan các muối vào dung môi proton khác nước HB, vì nồng độ của các ion $H_2B^+$ và $B^-$, trong đó rất nhỏ nên các ion của muối tương tác với các phân tử dung môi theo kiểu axit – bazơ.

Thí dụ, sự dung môi phân của ion axetat trong etanol như sau :

$$CH_3COONa + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + C_2H_5O^-$$

và sự dung môi phân ion $NH_4^+$ trong etanol như sau :

$$NH_4^+ + C_2H_5OH \rightleftharpoons NH_3 + C_2H_5OH_2^+$$

Sự tự phân li của dung môi càng mạnh, nghĩa là tích số ion của nó càng lớn thì sự dung môi phân của muối ở trong đó càng xảy ra ở mức độ mạnh hơn. Thí dụ, trong dung dịch nước muối của axit nitric không bị thuỷ phân, còn trong axit axetic khan, sự dung môi phân xảy ra mạnh :

$$KNO_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons HNO_3 + K^+ + CH_3COO^-$$

Trong axit sunfuric khan, sự dung môi phân xảy ra còn mạnh hơn nữa :

$$KNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HNO_3 + K^+ + HSO_4^-$$

Trong môi trường axit sunfuric khan, tất cả các muối (không có ngoại lệ), đều bị dung môi phân mạnh. Nguyên nhân là do $pK_{H_2SO_4}$ nhỏ hơn $pK_{CH_3OOH}$ và $pK_{H_2O}$ nhiều (bảng 7.11).

Vì amoniac tự phân li yếu hơn nhiều so với nước (bảng 7.8) nên nhiều hợp chất bị thuỷ phân trong nước nhưng không bị amoniac phân trong amoniac lỏng. Thí dụ $K_2S$ khan, được điều chế bằng cách cho K tương tác với S trong $NH_3$ lỏng. Sau đó, đuổi $NH_3$ bằng cách đun nóng. Còn $K_2S.5H_2O$ tách được từ dung dịch nước nhưng không thể làm khan bằng cách đun nóng được vì sẽ xảy ra sự thuỷ phân tạo ra khí $H_2S$ và một lượng lớn KOH.

## 7.10. PHẢN ỨNG TRUNG HOÀ. CHUẨN ĐỘ AXIT – BAZƠ

### 7.10.1. PHẢN ỨNG TRUNG HOÀ

*a) Khái niệm về phản ứng trung hoà*

Theo thuyết điện li của Areniuyt, phản ứng giữa axit và bazơ tạo thành muối và nước được gọi là phản ứng trung hoà. Bản chất của phản ứng trung hoà theo thuyết Areniuyt là phản ứng ion thu gọn sau :

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \qquad (1)$$

Theo thuyết proton của Bronstet phản ứng trung hoà là phản ứng, trong đó axit mạnh hơn chuyển proton cho bazơ mạnh hơn để tạo thành bazơ yếu hơn và axit yếu hơn do đó làm giảm độ axit (hay độ bazơ) của môi trường :

$$\text{Axit1} + \text{Bazơ2} \rightleftharpoons \text{Bazơ1} + \text{Axit2} \qquad (2)$$

Ở phản ứng trung hoà, nếu số đương lượng axit và bazơ được lấy tương đương thì người ta gọi là trung hoà "hoàn toàn". Nhưng dù là trung hoà hoàn toàn thì môi trường của dung dịch sau phản ứng cũng không nhất thiết là trung tính (pH = 7) mà có thể là bazơ (pH > 7) hoặc axit (pH <7) tuỳ thuộc vào quan hệ về lực axit - bazơ giữa các ion tạo thành. Nói cách khác, là tuỳ thuộc vào sự thuỷ phân của các sản phẩm.

Phản ứng trung hoà và phản ứng thuỷ phân muối đều là phản ứng axit - bazơ nhưng phản ứng trung hoà là thuận còn phản ứng thuỷ phân là nghịch, vì ở phản ứng thuỷ phân, axit yếu hơn đã chuyển proton cho bazơ yếu hơn để tạo thành bazơ mạnh hơn và axit mạnh hơn. Chính vì vậy, hằng số cân bằng của phản ứng trung hoà lớn hơn rất nhiều so với hằng số cân bằng của phản ứng thuỷ phân. Điểm khác biệt nữa giữa hai phản ứng trên là : phản ứng trung hoà thì làm giảm độ axit hay độ bazơ để tiến về môi trường trung tính, còn phản ứng thuỷ phân thì lại làm tăng độ axit hay độ bazơ, tức là làm lệch ra xa môi trường trung tính.

*b) Phản ứng trung hoà giữa axit mạnh và bazơ mạnh*

Thí dụ, trung hoà 0,5 mol KOH trong dung dịch bằng 0,5 mol HCl trong dung dịch. Chỉ có một phản ứng xảy ra, đó là phản ứng trung hoà tạo ra muối KCl và $H_2O$ :

$$\begin{array}{ccccccc} KOH & + & HCl & \longrightarrow & KCl & + & H_2O \\ 0{,}5\ \text{mol} & & 0{,}5\ \text{mol} & & 0{,}5\ \text{mol} & & \end{array}$$

Bản chất của phản ứng trung hoà giữa axit mạnh và bazơ mạnh trong dung dịch nước được biểu diễn bởi phương trình ion thu gọn là :

$$OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O$$

$$K = \frac{1}{K_{H_2O}} = \frac{1}{1,0.10^{-14}} = 1,0.10^{14}$$

Giá trị rất lớn của K cho biết phản ứng xảy ra hoàn toàn. Giá trị K này cũng đúng cho tất cả các phản ứng trung hoà của axit mạnh và bazơ mạnh.

Sau phản ứng trung hoà trên, trong dung dịch tạo ra 0,5 mol ion $K^+$ và 0,5 mol ion $Cl^-$. Các ion này là axit và bazơ yếu hơn nước nên không phản ứng với nước. Dung dịch có môi trường trung tính, pH = 7. Đối với các trường hợp sử dụng lượng axit mạnh và bazơ mạnh không tương đương, pH của dung dịch sẽ khác 7.

*Thí dụ* : Tính pH của hỗn hợp gồm 50 ml dung dịch HI 0,25 M và 50 ml dung dịch KOH 0,1M.

*Giải :* Phản ứng trung hoà xảy ra như sau :

$$HI + KOH \rightleftharpoons KI + H_2O$$

Theo đầu bài tính được số mol các chất phản ứng là :

$n_{HI} = 0{,}0125$ mol; $n_{KOH} = 0{,}005$ mol.

Vậy số mol HI không tham gia phản ứng trung hoà, còn dư là :

0,0125 mol – 0,005 mol = 0,0075 mol HI.

Suy ra nồng độ HI còn lại trong dung dịch là :

$$[HI] = \frac{0{,}0075\,\text{mol}.1000\,\text{ml}}{100\,\text{ml}.1\,\text{lit}} = 0{,}075\ \text{mol/l}.$$

và $[H_3O^+] = [HI] = 0{,}075$ mol/l

$\rightarrow$ pH = $-\lg(0{,}075) = 1{,}12$.

Vậy pH của hỗn hợp hai dung dịch trên là 1,12.

*c) Phản ứng trung hoà giữa các axit yếu và bazơ mạnh*

Xét một vài phản ứng sau :

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow Na(CH_3COO) + H_2O$$

$$HCN + NaOH \longrightarrow NaCN + H_2O$$

$$HNO_2 + NaOH \longrightarrow NaNO_2 + H_2O$$

Phương trình ion thu gọn chung cho chúng là :

$$\underset{\text{axit}}{HA} + \underset{\text{bazơ}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\text{bazơ}}{A^-} + \underset{\text{axit}}{H_2O}$$

Dù lượng $OH^-$ tương đương có phản ứng hết với $H^+$ sinh ra từ axit yếu để tạo ra nước thì sau phản ứng môi trường vẫn không trung tính vì anion $A^-$ tạo thành trong phản ứng trên là bazơ mạnh hơn nước nên nó sẽ phản ứng với nước làm cho dung dịch có môi trường bazơ.

*Thí dụ :* Dung dịch axit HCOOH 0,1M được trộn với dung dịch NaOH 0,1M theo tỉ lệ như nhau về thể tích. Hãy tìm hằng số cân bằng của phản ứng trung hoà, biết rằng : $K_{b,HCOO^-} = 5{,}643.10^{-11}$.

*Giải :* Phương trình ion thu gọn của phản ứng trung hoà giữa HCOOH và NaOH như sau :

$$HCOOH + OH^- \rightleftharpoons HCOO^- + H_2O \qquad K = \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH][OH^-]}$$

Phản ứng trên thực chất là phản ứng nghịch của phản ứng thuỷ phân của anion fomiat $HCOO^-$:

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \quad K_{tb} = K_{b,HCOO^-}$$

Do đó hằng số cân bằng của phản ứng trung hoà sẽ là :

$$K = \frac{1}{K_{b,HCOO^-}} = \frac{1}{5{,}643.10^{-11}} = 1{,}772.10^{10}$$

Vì hằng số cân bằng K rất lớn nên phản ứng trung hoà trên thực tế xảy ra hoàn toàn. Nồng độ của $Na^+$ là 0,05 M, của ($HCOO^-$) là 0,05M. Trong dung dịch chỉ có ion ($HCOO^-$) là phản ứng với nước. Do đó, dung dịch có môi trường bazơ. (Tính pH của dung dịch ($HCOO^-$) 0,005M tương tự như thí dụ ở mục (7.9.2a) sẽ được pH = 8,2).

*d) Phản ứng trung hoà của bazơ yếu và axit mạnh*

Xét hai phản ứng sau :

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Bản chất của phản ứng trung hoà giữa amoniac và axit mạnh trong nước được mô tả bằng phương trình ion thu gọn sau :

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

Phản ứng trung hoà đã tạo ra cation $NH_4^+$, là một axit mạnh hơn nước. Do đó, $NH_4^+$ đã phản ứng với nước làm cho dung dịch có môi trường axit.

*Thí dụ :* pH của dung dịch sẽ là bao nhiêu khi cho 25 ml dung dịch anilin $C_6H_5NH_2$ 0,01M phản ứng với 25 ml dung dịch $HNO_3$ 0,01M.

Biết $K_{b,C_6H_5NH_2} = 4,2.10^{-10}$

*Giải :*

$$HNO_3 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3 + NO_3^-$$

Phương trình ion thu gọn của phản ứng trung hoà giữa axit $HNO_3$ và anilin như sau :

$$H_3O^+ + C_6H_5NH_2 \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + H_2O$$

$$K = \frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H_3O^+][C_6H_5NH_2]}$$

Phản ứng trên thực chất là phản ứng nghịch của phản ứng phân li axit $C_6H_5NH_3^+$ trong nước. Do đó, hằng số cân bằng K của phản ứng đó là nghịch đảo của $K_{a,C_6H_5NH_3^+}$.

Mà $K_{a,C_6H_5NH_3^+} = \frac{K_{H_2O}}{K_{b,C_6H_5NH_2}}$

Nên hằng số cân bằng của phản ứng trung hoà trên là :

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{K_{b,C_6H_5NH_2}}{K_{H_2O}} = \frac{4,2.10^{-10}}{10^{-14}} = 4,2.10^4.$$

Vì hằng số K lớn nên phản ứng trung hoà coi như xảy ra hoàn toàn.

Sau phản ứng trung hoà, tạo ra ion $C_6H_5NH_3^+$ và ion $NO_3^-$ với nồng độ tính được là : $[NO_3^-] = [C_6H_5NH_3^+] = 0,005$ mol/l. Trong dung dịch chỉ có cation $C_6H_5NH_3^+$ phản ứng với nước. Dựa vào phương trình phản ứng đó, tính được pH của dung dịch :

$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+ \qquad K_a = 2,4.10^{-5}$$

Hằng số $K_a$ của cation $C_6H_5NH_3^+$ cũng chính là $K_{tp}$ của cation đó. Vì vậy, tính pH của dung dịch tương tự thí dụ trong mục 7.9.2b được pH = 3,48.

Vậy dung dịch có môi trường axit.

## 7.10.2. CHUẨN ĐỘ AXIT – BAZƠ

*a) Khái niệm về chuẩn độ axit - bazơ*

Chuẩn độ axit – bazơ là một kĩ thuật rất quan trọng trong phòng thí nghiệm hoá học, y dược và trong công, nông nghiệp ...

Để đưa ra khái niệm chuẩn độ axit – bazơ ta xét thí dụ sau : 50 ml dung dịch HCl 0,10M có số mol HCl là :

$$n_{HCl} = C_M.V = (0{,}1 \text{ mol/l})\left(\frac{11.50\,ml}{1000\,ml}\right) = 0{,}005 \text{ mol}$$

Khi cho tác dụng với dung dịch NaOH, phản ứng trung hoà xảy ra :

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Ta thấy khi cho đúng 0,005 mol NaOH vào dung dịch trên thì axit sẽ bị trung hoà hoàn toàn. Đối với mọi phản ứng hoá học, *điểm tương đương là điểm mà ở đó những đương lượng hoá học của các chất phản ứng đã phản ứng vừa đủ với nhau.* Đối với dung dịch HCl nêu trên, điểm tương đương sẽ đạt được khi thêm vào đó 50 ml dung dịch NaOH 0,1M hoặc 25 ml dung dịch NaOH 0,2M, hoặc 100 ml dung dịch NaOH 0,05M nghĩa là sao cho đủ 0,005 mol NaOH.

Trong trường hợp thể tích của HCl đã biết chính xác nhưng nồng độ của nó chưa biết, người ta có thể xác định nồng độ của HCl bằng cách thêm dần dung dịch NaOH (đã biết nồng độ chính xác) vào dung dịch HCl cho đến khi lượng NaOH cho vào tương đương với lượng HCl có mặt trong dung dịch. Dựa vào thể tích của NaOH đã dùng tính được nồng độ HCl. Kĩ thuật thí nghiệm này được gọi là *phép chuẩn độ axit – bazơ.*

Vậy *chuẩn độ một axit hay một bazơ là xác định chính xác nồng độ của dung dịch axit hoặc bazơ bằng một dung dịch bazơ hay một dung dịch axit đã biết chính xác nồng độ.*

Như vậy, trong phép chuẩn độ axit – bazơ, tại điểm tương đương ta có :

Số đương lượng của axit = số đương lượng của bazơ :

$$N_A V_A = N_B V_B \qquad (7.28a)$$

$N_A$, $N_B$ là nồng độ đương lượng của axit và bazơ.

$V_A$, $V_B$ là thể tích của axit và bazơ.

Đối với bất kì phép chuẩn độ nào ta đều có :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \qquad (7.28b)$$

$N_1$, $N_2$ là nồng độ đương lượng của hai chất tham gia phản ứng.

$V_1$, $V_2$ là thể tích của chúng.

Khi hai chất phản ứng vừa đủ với nhau thì phép chuẩn độ đạt đến điểm tương đương nghĩa là phép chuẩn độ đã hoàn thành.

pH ở điểm tương đương trong phép chuẩn độ axit – bazơ không nhất thiết phải bằng 7. Cần nhớ rằng tại điểm kết thúc chuẩn độ chúng ta có dung dịch của một muối. Vì vậy, chỉ khi một axit mạnh được chuẩn độ bởi bazơ mạnh thì điểm tương đương mới xảy ra ở pH = 7. Còn khi chuẩn độ một axit yếu bằng một bazơ mạnh hay ngược lại thì điểm tương đương không xảy ra ở pH = 7 mà pH được xác định bởi phản ứng thuỷ phân của các ion của muối hình thành trong quá trình chuẩn độ (xem mục 7.10.1). Do đó vấn đề mấu chốt được đặt ra là "làm thế nào để xác định được chính xác điểm tương đương ?". Vấn đề đó sẽ được sáng tỏ ở các trường hợp chuẩn độ axit - bazơ điển hình trình bày ở các mục sau đây.

*b) Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh*

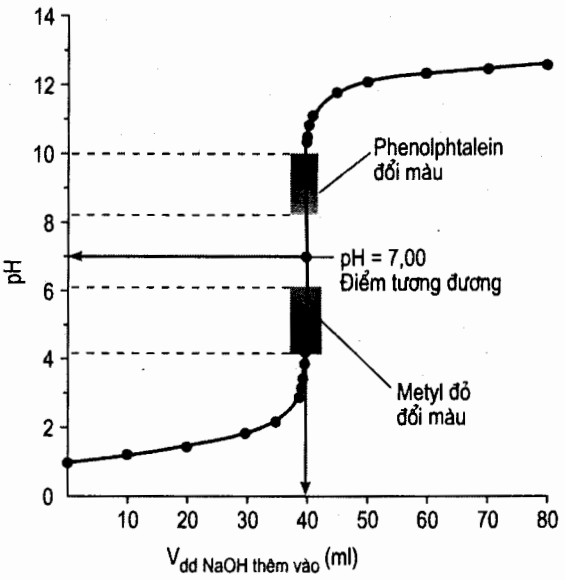
Để hiểu được cách xác định điểm tương đương, ta hãy xây dựng đường cong sự biến đổi của pH trong quá trình chuẩn độ (gọi là đường cong chuẩn độ). Ta xét trường hợp chuẩn độ 40 ml dung dịch HCl 0,1 N bằng dung dịch NaOH 0,1 N. Khi chưa thêm dung dịch NaOH thì pH của dung dịch HCl 0,1 N bằng 1. Khi thêm dần dung dịch NaOH vào thì pH tăng dần. Biết thể tích dung dịch NaOH thêm vào, ta tính được pH của hỗn hợp thu được sau phản ứng. Trước điểm tương đương, pH của hỗn hợp được xác định theo lượng HCl còn dư ; Sau điểm tương đương pH của hỗn hợp được xác định theo lượng NaOH thêm dư vào. Tại điểm tương đương môi trường là trung tính (pH = 7) vì muối NaCl tạo ra không bị thuỷ phân. Kết quả tính toán được liệt kê ở bảng 7.17.

***Bảng 7.17.* Sự biến đổi pH của hỗn hợp phản ứng trong quá trình chuẩn độ 40 ml dung dịch HCl 0,1 N bằng dung dịch NaOH 0,1 N.**

| Số ml dung dịch NaOH 0,1N thêm vào | pH | Số ml dung dịch NaOH 0,1N thêm vào | pH |
|---|---|---|---|
| 0,00 | 1,00 | 40,01 | 9,40 |
| 10,00 | 1,22 | 40,05 | 9,80 |
| 20,00 | 1,48 | 40,10 | 10,40 |
| 30,00 | 1,85 | 40,25 | 10,50 |
| 35,00 | 2,18 | 40,50 | 10,79 |
| 39,00 | 2,89 | 41,00 | 11,09 |
| 39,50 | 3,20 | 45,00 | 11,76 |
| 39,75 | 3,50 | 50,00 | 12,05 |
| 39,90 | 3,90 | 60,00 | 12,30 |
| 39,95 | 4,20 | 70,00 | 12,43 |
| 39,99 | 4,90 | 80,00 | 12,52 |
| 40,00 | 7,00 | | |

Dựa vào bảng 7.17 ta vẽ đường cong chuẩn độ là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của pH vào thể tích NaOH 0,1N thêm vào (hình 7.9).

Từ bảng 7.17 và đường cong chuẩn độ (hình 7.9) ta thấy : Điểm tương đương đạt được ở pH bằng 7 khi lượng NaOH thêm vào (40 ml) trung hoà hoàn toàn lượng HCl có trong 40 ml dung dịch ; Ở gần điểm tương đương khi lượng NaOH thêm vào là 39,9 ml đến 40,1 ml (chỉ dư 0,25% NaOH), nghĩa là chỉ khác nhau 0,2 ml nhưng pH của dung dịch lại tăng đột ngột từ 3,9 đến 10,4, tức là nồng độ $H_3O^+$ trong dung dịch giảm đi hàng triệu lần. Đoạn đường cong thẳng đứng trên đồ thị ứng với sự thay đổi đột ngột của giá trị pH từ 3,9 đến 10,4 có chứa điểm tương đương được gọi là *bước nhảy pH*.




**Hình 7.9**

Đường cong chuẩn độ 40 ml dung dịch HCl 0,1 N bằng dung dịch NaOH 0,1 N

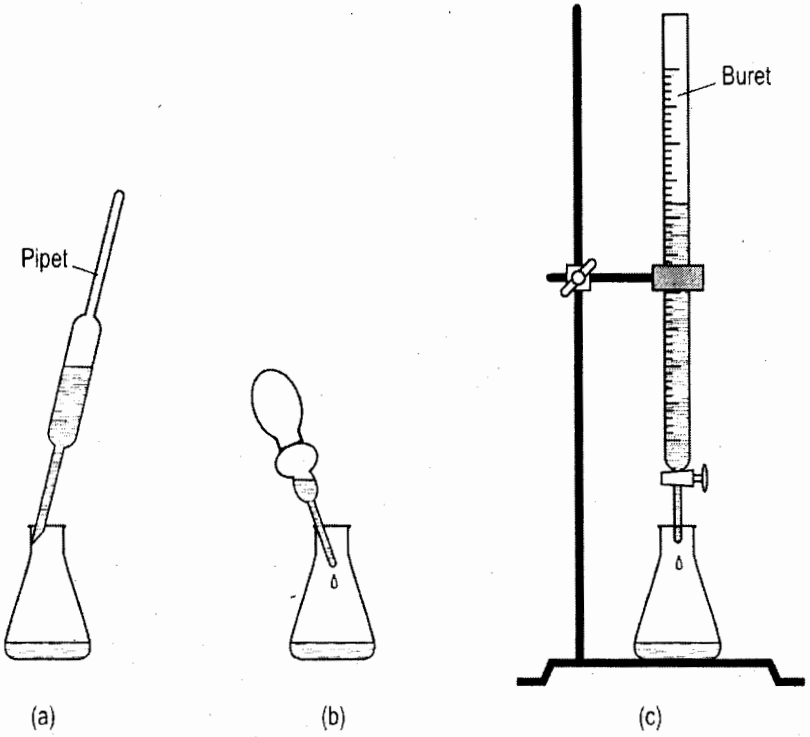
Những nhận xét trên cho thấy để xác định được điểm tương đương trong phép chuẩn độ axit - bazơ cần phải phát hiện được sự thay đổi đột ngột của pH tức là *xác định được bước nhảy pH*. Trong thực nghiệm, người ta thường dùng chất chỉ thị màu hoặc máy đo pH (pH - meter).

- Xác định điểm tương đương bằng chỉ thị màu

Ở mục 7.4.3 ta đã biết rằng mỗi chất chỉ thị thì có một khoảng đổi màu ở những giá trị pH khác nhau nhưng thường giới hạn trong phạm vi ~ 2 đơn vị pH. Chẳng hạn, khoảng chuyển màu của metyl đỏ là 4,2 ÷ 6,2, của bromthimol xanh là 6 ÷ 7,6, của phenolphtalein là 8,3 ÷ 10 (bảng 7.4, mục 7.4.3).

Giả sử ta phải xác định nồng độ một dung dịch HCl, ta hãy tiến hành thực nghiệm như sau : Dùng pipet lấy 40,0 ml dung dịch HCl cần xác định nồng độ cho vào bình hình nón (hình 7.10a). Thêm vào đó vài giọt một trong 3 chỉ thị kể trên (hình 7.10b). Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 0,1 N từ buret xuống bình hình nón chứa HCl và chỉ thị (hình 7.10c). Gần đến điểm tương đương phải nhỏ từng giọt. Sau mỗi giọt thì lắc nhẹ và quan sát màu của hỗn hợp phản ứng. Khi thấy hỗn hợp phản ứng đổi màu thì kết thúc phép chuẩn độ và ghi lại thể tích

dung dịch NaOH đã nhỏ xuống, $V_{NaOH}$. Từ thể tích đó ta tính ra được nồng độ HCl ở dung dịch đầu theo công thức (7.28a)




**Hình 7.10.** Chuẩn độ HCl bằng NaOH

a) Lấy chính xác 40,0 ml dung dịch HCl chưa biết nồng độ ;

b) Nhỏ vài giọt chỉ thị màu ;

c) Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 0,1 N và theo dõi màu của hỗn hợp phản ứng.

Để hiểu được cách chọn chỉ thị màu, ta hãy quay lại phép chuẩn độ trình bày ở bảng 7.17 tức là giả sử làm thực nghiệm với40 ml dung dịch HCl 0,1 N.

*Nếu dùng metyl đỏ thì thoạt đầu hỗn hợp phản ứng có màu đỏ. Cho đến khi thêm được 39,95 ml hoặc 39,99 ml dung dịch NaOH 0,1 N thì hỗn hợp chuyển sang màu vàng da cam (vì pH đặt tới khoảng chuyển màu của metyl đỏ). Khi thêm tới 40,00 ml thì hỗn hợp chuyển sang màu vàng. Các thể tích 39,95 ml, 39,99 ml sai khác không đáng kể so với 40,00 ml nên đều có thể dùng để tính ra lượng HCl và nồng độ của nó trong dung dịch đầu (với sai số có thể bỏ qua), tức là xác định được điểm tương đương.

*Nếu ta cho vào dung dịch ban đầu bromthimol xanh thì thêm đến 39,99 ml dung dịch NaOH, hỗn hợp phản ứng vẫn có màu vàng (vì pH = 4,90) chỉ khi thêm đến 40,00 ml dung dịch NaOH thì hỗn hợp mới chuyển từ vàng sang xanh nhạt, đến 40,01 ml thì hỗn hợp có màu xanh thẫm. Vậy là ta xác định được điểm tương đương ứng với thể tích dung dịch NaOH là 40,00 ÷ 40,01 ml.

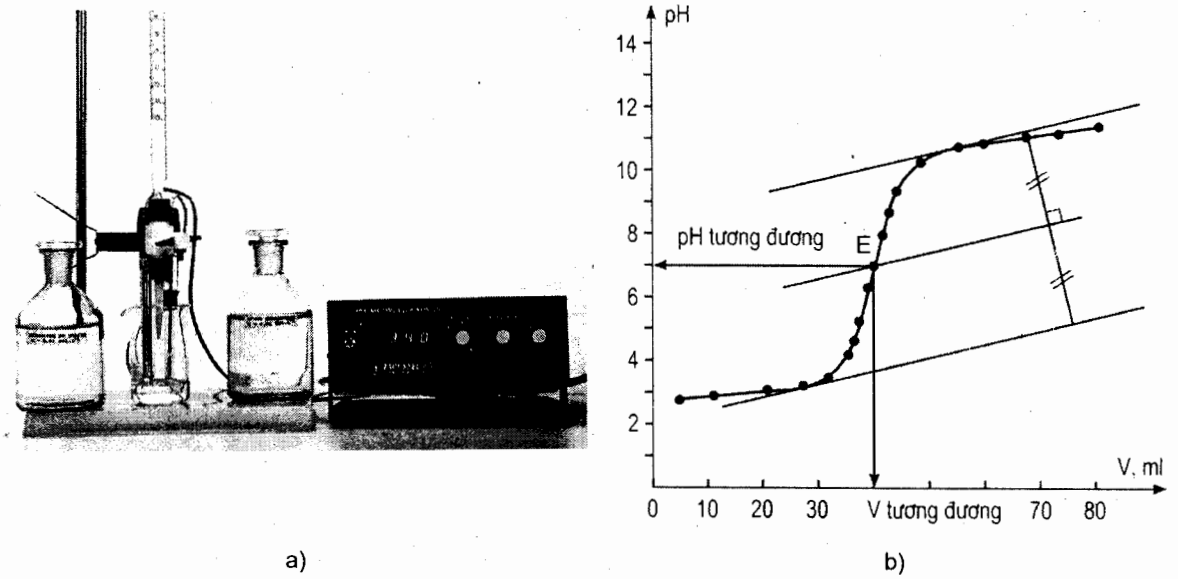
Nếu dùng chỉ thị là phenolphtalein thì lúc đầu hỗn hợp phản ứng không màu. Khi thêm đến 40,01 ml dung dịch NaOH dung dịch mới chuyển sang màu hồng nhạt nhưng đến 40,05 ml dung dịch NaOH thì hỗn hợp phản ứng chuyển hẳn sang màu hồng tím. Lần này ta xác định được điểm tương đương ứng với thể tích dung dịch NaOH thêm vào là 40,01 ÷ 40,05 ml.

Như vậy, một mặt tuỳ thuộc vào việc dùng chỉ thị nào trong ba chất kể trên, mặt khác tuỳ vào độ nhạy màu của mắt người chuẩn độ có thể ghi nhận được sự đổi màu của chỉ thị tức điểm kết thúc chuẩn độ khi thêm dung dịch NaOH vào hỗn hợp phản ứng ở một trong các giá trị thể tích dung dịch NaOH trong khoảng 39,95 ÷ 40,05 ml. Các giá trị này khác nhau rất ít nên đều dùng được để tính ra lượng HCl có trong dung dịch đầu với sai số khá nhỏ (sai số cho phép), tức là đều dùng để xác định được điểm tương đương.

Qua phân tích ở trên ta thấy chỉ thị màu thích hợp của phép chuẩn độ axit - bazơ là chỉ thị có khoảng chuyển màu nằm trong bước nhảy pH. Khoảng chuyển màu của chỉ thị không nhất thiết, nhưng tốt nhất là có chứa điểm tương đương.

Trong trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh các chỉ thị có khoảng chuyển màu trong vùng pH từ 3,9 đến 10,48 đều dùng được.

- Xác định điểm tương đương bằng máy đo pH (pH - meter)




a) b)

**Hình 7.11**

a) Chuẩn độ axit - bazơ dùng pH meter

b) Cách xác định điểm tương đương trong chuẩn độ pH - meter

Hình 7.11a mô tả cách chuẩn độ axit - bazơ bằng pH- meter. Dung dịch axit chưa biết nồng độ được chứa trong cốc thuỷ tinh đặt trên máy khuấy từ. Hai điện cực của pH - meter (mục 9.1.5) được nhúng vào cốc đó. Sau mỗi lần nhỏ dung dịch NaOH 0,1N từ buret xuống

thì ghi lại giá trị $V_{NaOH}$ đã dùng tương ứng với giá trị pH đọc được trên pH - meter. Ta sẽ được một bảng số liệu tương tự như bảng 7.17.

Để xác định điểm tương đương trong chuẩn độ pH - meter ta dùng các số liệu thu được để xây dựng giản đồ sự phụ thuộc của pH vào thể tích dung dịch NaOH 0,1N đã dùng. Ta thu được giản đồ pH – $V_{NaOH}$ như ở hình 7.11b. Giản đồ này có dạng tương tự như ở hình 7.9. Ta vẽ hai đường tiếp tuyến với đường cong chuẩn độ ở điểm gần bắt đầu và điểm gần kết thúc bước nhảy pH rồi kẻ một đường thẳng song song cách đều hai tiếp tuyến đó. Đường thẳng này cắt đường cong chuẩn độ ở điểm tương đương E. Từ E hạ đường vuông góc xuống trục hoành ta được $V_{NaOH}$ ứng với điểm tương đương. Từ E hạ đường vuông góc xuống trục tung ta thu được giá trị pH ứng với điểm tương đương (hình 9.11b).

*c) Chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh*

Trước hết ta hãy xây dựng đường cong chuẩn độ bằng các số liệu tính toán đối với trường hợp chuẩn độ 40 ml dung dịch $CH_3COOH$ (viết tắt là HOAc) 0,1 N bằng dung dịch NaOH 0,1 N. Tương tự như mô tả ở hình 7.10, từ buret ta thêm dần dung dịch NaOH 0,1N xuống bình phản ứng. pH của hỗn hợp phản ứng được tính như sau :

Trước điểm tương đương, khi lượng NaOH thêm vào chưa đủ trung hoà thì trong dung dịch sẽ có $CH_3COOH$ dư nằm cân bằng với ion $CH_3COO^-$ tạo ra do phản ứng trung hoà, ta được dung dịch đệm. Tính pH của dung dịch đệm như đã trình bày ở mục (7.8)

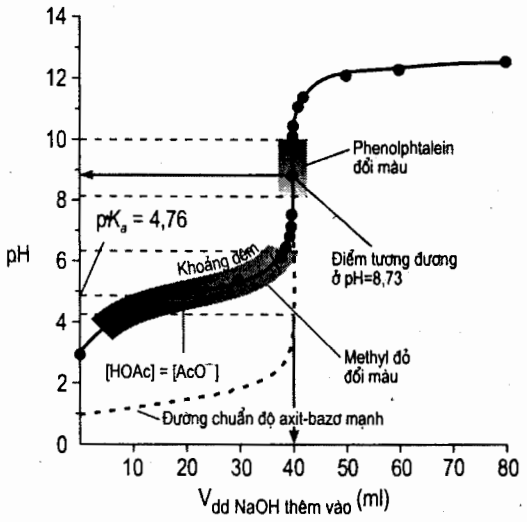
Ở điểm tương đương, khi lượng NaOH thêm vào là 40 ml đã trung hoà chuẩn xác lượng axit có trong 40 ml dung dịch HCl 0,1N, thì trong dung dịch chỉ tồn tại muối $Na(CH_3COO)$ điện li hoàn toàn. Trong dung dịch chỉ có ion $CH_3COO^-$ phản ứng với nước. Do đó, tính pH trong dung dịch theo phản ứng thuỷ phân ion $CH_3COO^-$.(Xem mục 7.9.2)

Sau điểm tương đương, pH của dung dịch lại được tính theo lượng NaOH thêm dư vào. Kết quả được chỉ ra ở bảng 7.18. Đường cong chuẩn độ được vẽ ở hình 7.12.

***Bảng 7.18.*** **Sự biến đổi pH trong quá trình chuẩn độ 40 ml dung dịch $CH_3COOH$ 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N**

| Số ml dung dịch NaOH 0,1N thêm vào | pH | Số ml dung dịch NaOH 0,1N thêm vào | pH |
|---|---|---|---|
| 0,00 | 2,88 | 40,01 | 9,40 |
| 10,00 | 4,28 | 40,05 | 9,80 |
| 20,00 | 4,75 | 40,10 | 10,40 |
| 30,00 | 5,24 | 40,25 | 10,50 |

| Số ml dung dịch NaOH 0,1N thêm vào | pH | Số ml dung dịch NaOH 0,1N thêm vào | pH |
|---|---|---|---|
| 35,00 | 5,60 | 40,50 | 10,79 |
| 39,00 | 6,37 | 41,00 | 11,09 |
| 39,50 | 6,66 | 45,00 | 11,76 |
| 39,78 | 7,00 | 50,00 | 12,05 |
| 39,90 | 7,36 | 60,00 | 12,30 |
| 39,95 | 7,66 | 70,00 | 12,43 |
| 39,99 | 8,35 | 80,00 | 12,52 |
| 40,00 | 8,73 | | |




**Hình 7.12.** Đường cong chuẩn độ 40 ml dung dịch $CH_3COOH$ 0,1 N bằng dung dịch NaOH 0,1 N

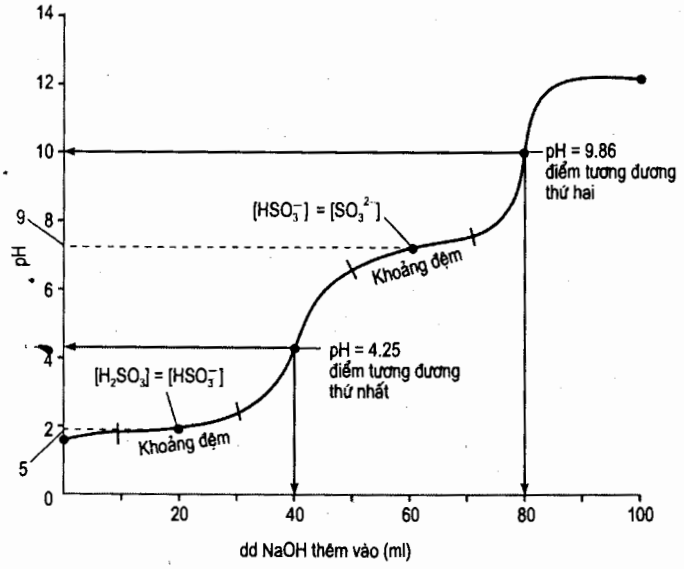
Từ bảng 7.18 và hình 7.12 ta thấy : Điểm tương đương không ứng với pH = 7 mà ứng với pH = 8,73 (môi trường kiềm) ; Bước nhảy pH là từ 7,36 đến 10,40, tức là ngắn hơn nhiều (ở phía môi trường axit) so với bước nhảy pH khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh.

Nếu ta dùng chỉ thị metyl đỏ như trường hợp chuẩn độ HCl bằng NaOH thì vì khoảng đổi màu của nó ở pH 4,2 ÷6,2 nên ta sẽ ghi nhận được các thể tích NaOH thêm vào trong khoảng từ 10 ml cho đến tận 39 ml. Giá trị 10 ml ứng với thời điểm mới trung hoà được 1/4 lượng axit axetic ; còn giá trị 39 ml dung dịch NaOH 0,1 N thì ứng với thời điểm còn dư tới 1/40 tức 2,5% lượng $CH_3COOH$. Sai số quá lớn nên 39 ml NaOH không thể coi là ứng với điểm tương đương được. Sở dĩ như vậy là vì ta đã dùng chỉ thị mà khoảng đổi màu của nó nằm ngoài bước nhảy pH của phép chuẩn độ. Metyl đỏ không dùng được cho phép chuẩn độ này còn bởi vì khoảng đổi màu của nó hầu như rơi đúng vào khoảng đệm của hỗn hợp $CH_3COOH$ + $CH_3COONa$. Như vậy, ta đã biết : Dung dịch đệm có tác dụng hữu hiệu nhất trong khoảng $pK_a$ ± 1(gọi là khoảng đệm) ; ở khoảng đệm khi thêm bazơ hoặc axit vào, pH của dung dịch đều chỉ thay đổi ít hơn nhiều so với ở ngoài khoảng đệm.

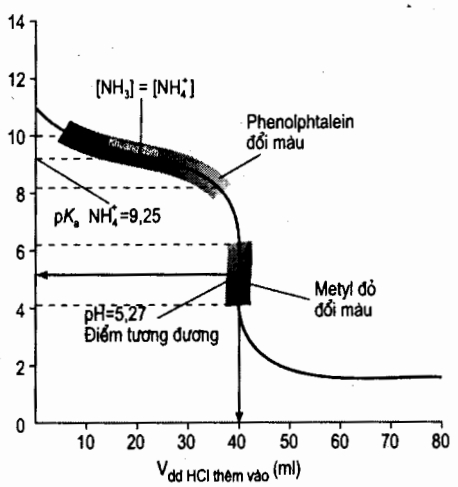
Trong trường hợp này, nếu dùng chỉ thị m-crezol đỏ (khoảng đổi màu 7,6 ÷9,2) hoặc thimol xanh (8 ÷ 9,6) hoặc phenolphtalein (8,3 ÷10) thì sẽ xác định được các giá trị

$V_{NaOH}$ trong khoảng 39,95 ml đến 40,10 ml. Dùng các giá trị $V_{NaOH}$ đó ta sẽ tính được nồng độ $CH_3COOH$ với sai số có thể bỏ qua.

Người ta cũng có thể tiến hành chuẩn độ axit yếu đa chức bằng bazơ mạnh. Thí dụ, chuẩn độ dung dịch $H_2SO_3$ bằng dung dịch NaOH. Khi đó sẽ xác định được 2 điểm tương đương (hình 7.13) nhờ hai chỉ thị màu khác nhau, chẳng hạn metyl đỏ và phenolphtalein.




**Hình 7.13.** Chuẩn độ 40 ml dung dịch $H_2SO_3$ 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M




**Hình 7.14.** Chuẩn độ 40 ml dung dịch $NH_3$ 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1M

*d) Chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh*

Khi phải xác định nồng độ các bazơ yếu như $NH_3$ hoặc các amin, người ta dùng dung dịch axit mạnh như HCl đã biết chính xác nồng độ để chuẩn độ. Để biết được chất chỉ thị nào là thích hợp ta hãy phân tích đường cong chuẩn độ 40 ml dung dịch $NH_3$ 0,1 M bằng dung dịch HCl 0,1 M cho ở hình 7.14.

Ta thấy ngay rằng : Đường cong chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh vừa nằm thấp hơn vừa ngược với đường cong chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh (hình 7.12) ; Bước nhảy pH ngắn hơn so với trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh ; Điểm tương đương thì ứng với môi trường axit (pH = 5,27).

Vì $pK_{a,NH_4^+} = 9,2$ nên ở pH = 9,2 ± 1 (khoảng đệm) đường cong chuẩn độ gần như nằm ngang. Nếu dùng phenolphtalein thì sẽ không xác định được điểm tương đương vì khoảng đổi màu của nó (8,3 ÷ 10) nằm ngoài bước nhảy pH và đúng vào khoảng đệm, khi đó sự đổi màu xảy ra ngay từ khi mới thêm được khoảng 10 ml dung dịch HCl và kéo dài đến khi

thêm khoảng 37 ml dung dịch HCl (hình 7.14). Nếu ta dùng metyl đỏ, khoảng đổi màu của nó được giới hạn bởi hai đường nét đứt song song với trục hoành xuất phát từ giá trị pH = 4,2 và 6,2 thì sẽ kết thúc chuẩn độ ở các thể tích dung dịch HCl rất gần với 40 ml tức là rất gần với điểm tương đương.

*e) Nhận xét chung*

Chuẩn độ axit - bazơ có thể thực hiện nhờ sử dụng máy đo pH hoặc sử dụng chất chỉ thị màu. Sử dụng chỉ thị màu là phương pháp rẻ tiền và thông dụng nhưng không dùng được cho những dung dịch vốn đã có màu. Sử dụng pH - meter là phương pháp không thay thế được trong nghiên cứu môi trường, nghiên cứu các dung dịch màu và trong các dây chuyền tự động hoá. Ta có thể xây dựng được đường cong chuẩn độ dựa trên cơ sở tính pH của dung dịch. Từ đường cong chuẩn độ của các trường hợp điển hình, có thể suy ra đường cong chuẩn độ của những trường hợp tương tự, hoặc ngược lại. Thí dụ : Đường cong chuẩn độ mọi axit mạnh bằng bazơ mạnh đều có dạng tương tự như ở hình 7.9 ; Đường cong chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh chính là đường cong đối xứng với đường cong chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh qua trục thẳng đứng chứa điểm tương đương. So với bước nhảy pH khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh, bước nhảy pH khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh bị ngắn đi ở vùng axit, còn bước nhảy pH khi chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh thì bị ngắn đi ở vùng bazơ. Vì vậy, nếu chuẩn độ axit yếu bằng bazơ yếu thì bước nhảy pH thu hẹp đến mức không nhận ra, vì thế không sử dụng được.

## 7.11.* THUYẾT CÁC HỆ DUNG MÔI

Ở mục 7.5 ta đã biết, mỗi dung môi proton đều có khả năng tự phân li ở mức độ khác nhau. Thí dụ : đối với $H_2O$, $NH_3$ lỏng và HF lỏng :

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

$$2HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^-$$

Hằng số tự phân li của một số dung môi proton được chỉ ra ở bảng 7.8, còn một số tính chất của chúng được chỉ ra ở bảng 6.3 (mục 6.2).

Khi nghiên cứu, trong các dung môi amoniac lỏng và HF lỏng, người ta nhận thấy các phản ứng axit – bazơ cũng xảy ra tương tự như trong nước. Các anion $NH_2^-$ và $F^-$ có thể coi tương tự ion $OH^-$. Thí dụ :

Các kim loại kiềm, kiềm thổ hoà tan tốt trong amoniac lỏng. Ở đó chúng đã phản ứng với $NH_3$ tương tự như chúng phản ứng với nước.

$$2M + 2NH_3 \longrightarrow 2MNH_2 + H_2\uparrow$$

$$2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2\uparrow$$

Các amiđua của kim loại có tính chất tương tự các hiđroxit. Các dung dịch amiđua trong amoniac lỏng có khả năng dẫn điện do chúng phân li thành các ion :

$$MNH_2 \longrightarrow M^+ + NH_2^-$$

Khi nhỏ phenolphtalein vào thì các dung dịch đó có màu hồng, còn khi thêm axit vào thì xảy ra sự trung hoà chúng. Thậm chí độ tan của các amiđua cũng thay đổi theo trật tự giống như độ tan của các hiđroxit. $LiNH_2$ không tan, $NaNH_2$ tan ít, $KNH_2$, $RbNH_2$, $CsNH_2$ tan tốt.

Hơn thế nữa, một số amiđua như $Al(NH_2)_3$, $Zn(NH_2)_2$ vừa tan được trong dung dịch muối amoni vừa tan được trong dung dịch muối amiđua của kim loại kiềm cũng giống như $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ tan được cả trong axit và trong bazơ. Thí dụ :

$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 \longrightarrow K_2[Zn(NH_2)_4]$$

$$Zn(NH_2)_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]Cl_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \longrightarrow K_2[Zn(OH)_4]$$

$$Zn(OH)_2 + 2[H_3O]Cl_2 \longrightarrow [Zn(H_2O)_4]Cl_2$$

Nhưng trong $NH_3$ lỏng, tính lưỡng tính của các amiđua được mở rộng hơn nhiều so với các hiđroxit trong nước. Thí dụ, $Sr(NH_2)_2$ và $AgNH_2$ là chất lưỡng tính trong $NH_3$ lỏng, còn $Sr(OH)_2$ là một bazơ mạnh và $Ag_2O$ không phải là chất lưỡng tính trong nước. Thậm chí, $NaNH_2$ chất tương tự NaOH cũng có dấu hiệu lưỡng tính trong $NH_3$ lỏng.

Như vậy, *các amiđua của kim loại* trong môi trường amoniac lỏng thể hiện như một *bazơ* mặc dù các chất đó *không chứa nhóm* $OH^-$.

Mặt khác, khi thêm một axit bất kì vào amoniac lỏng, chẳng hạn, $HClO_4$, cũng xảy ra phản ứng tạo muối, tương tự phản ứng xảy ra trong nước :

$$NH_3 + HClO_4 \longrightarrow NH_4ClO_4$$

$$H_2O + HClO_4 \longrightarrow [H_3O]ClO_4$$

Muối amoni, khi hoà tan trong amoniac lỏng, cũng phản ứng với các amit của kim loại như axit phản ứng với các bazơ trong nước :

$$NH_4ClO_4 + KNH_2 \longrightarrow KClO_4 + 2NH_3$$

$$[H_3O]ClO_4 + KOH \longrightarrow KClO_4 + 2H_2O$$

Phản ứng này tương tự phản ứng trung hoà của axit mạnh và bazơ mạnh trong nước, sản phẩm tạo ra các phân tử dung môi :

$$NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2NH_3$$

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

Các kim loại hoạt động cũng đẩy được hiđro ra khỏi dung dịch muối amoni trong amoniac lỏng :

$$Mg + 2NH_4NO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 + H_2 \uparrow$$

Như vậy các *muối amoni trong amoniac lỏng thể hiện như một axit* mặc dù các chất đó *không chứa ion* $H_3O^+$.

Các vấn đề xem xét ở trên đã được khái quát trong thuyết axit – bazơ được gọi là thuyết *các hệ dung môi*.

Theo thuyết đó, axit là *chất có thể tạo ra trong dung dịch cation đồng nhất với cation do dung môi tự phân li ra. Bazơ là chất có thể tạo ra trong dung dịch anion đồng nhất với anion do dung môi tự phân li ra.* Thí dụ :

Trong amoniac lỏng, các amiđua của kim loại như $NaNH_2$, $KNH_2$, $Ca(NH_2)_2$ ... là bazơ, các muối amoni là axit. Urê cũng là axit (mặc dù trong nước, nó hoàn toàn trung tính), do nó phản ứng với $NH_3$ tạo ra $NH_4^+$ :

$$NH_3 + H_2N-CO-NH_2 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2N-CO-NH^-$$

Phản ứng amoniac phân của muối trong amoniac lỏng cũng tương tự phản ứng thuỷ phân trong nước :

$$AlBr_3 + 2NH_3 \rightleftharpoons Al(NH_2)Br_2 + NH_4Br$$

$$AlBr_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)Br_2 + (H_3O)Br$$

Trong HF lỏng, florua của các kim loại như NaF, KF, $CaF_2$ ...và một số chất (là axit trong nước) như $CH_3COOH$ là bazơ bởi vì khi hoà tan trong HF lỏng, chúng tạo ra các ion $F^-$ :

$$NaF \longrightarrow Na^+ + F^-$$

$$CH_3COOH + HF \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + F^-$$

Các chất có khả năng nhận ion $F^-$ mạnh như $BF_3$, $SbF_5$, $AsF_5$, $SnF_4$ ... là axit vì khi chúng hoà tan trong HF lỏng đã tạo ra cation $H_2F^+$ do xảy ra các phản ứng sau :

$$BF_3 + HF \longrightarrow H[BF_4]$$

$$H[BF_4] + HF \rightleftharpoons H_2F^+ + [BF_4^-]$$

hoặc

$$SbF_5 + HF \longrightarrow H[SbF_6]$$

$$H[SbF_6] + HF \rightleftharpoons H_2F^+ + [SbF_6]^-$$

Một vài hợp chất như $AlF_3$ và $CrF_3$ cũng thể hiện tính lưỡng tính trong HF lỏng. Thí dụ : $CrF_3$ tan được trong dung dịch của NaF ; tương tự $Cr(OH)_3$ tan trong dung dịch nước của NaOH :

$$CrF_3 + 3NaF \longrightarrow Na_3[CrF_6]$$

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3[Cr(OH)_6].$$

Phức chất $Na_3[CrF_6]$ phản ứng với axit $H[BF_4]$ tương tự $Na_3[Cr(OH)_6]$ phản ứng với HCl trong nước :

$$Na_3[CrF_6] + 3H[BF_4] \longrightarrow CrF_3\downarrow + 3Na[BF_4] + 3HF$$

$$Na_3[Cr(OH)_6] + 3HCl \longrightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl + 3H_2O$$

Đối với các dung môi *không proton, tự ion hoá* thì cation tạo ra được coi như là axit còn anion tạo ra được coi là bazơ. Thí dụ :

| | | *axit* | | *bazơ* |
|---|---|---|---|---|
| $2BrF_3$ | $\rightleftharpoons$ | $BrF_2^+$ | + | $BrF_4^-$ |
| $2SO_2$ | $\rightleftharpoons$ | $SO^{2+}$ | + | $SO_3^{2-}$ |
| $SbBr_3$ | $\rightleftharpoons$ | $SbBr_2^+$ | + | $Br^-$ |
| $NOCl$ | $\rightleftharpoons$ | $NO^+$ | + | $Cl^-$ |
| $N_2O_4$ | $\rightleftharpoons$ | $NO^+$ | + | $NO_3^-$ |

Một số tính chất của các dung môi loại này được liệt kê ở bảng 6.4.

Các phản ứng axit – bazơ xảy ra trong các dung môi không proton, tự ion hoá tương tự như trong các dung môi proton. Chẳng hạn trong $SbBr_3$ lỏng, bromua của các kim loại kiềm và amoni là các bazơ vì chúng phân li tạo ra ion $Br^-$, thí dụ :

$$KBr \longrightarrow K^+ + Br^-$$

Còn $AlBr_3$ là axit vì xảy ra phản ứng sau :

$$SbBr_3 + AlBr_3 \longrightarrow [SbBr_2]^+[AlBr_4]^-$$

Phản ứng trung hoà xảy ra theo phương trình sau, tạo ra phân tử dung môi.

$$KBr + [SbBr_2][AlBr_4] \longrightarrow K[AlBr_4] + SbBr_3$$

Trong $BrF_3$ lỏng, $[BrF_2][AsF_6]$ là axit vì khi hoà tan nó phân li ra $[BrF_2]^+$ và $[AsF_6]^-$, còn $K[BrF_4]$ là bazơ. Khi trộn các dung dịch axit, bazơ đó thì xảy ra phản ứng trung hoà và sản phẩm tạo ra là muối và các phân tử dung môi :

$$[BrF_2][AsF_6] + K[BrF_4] \longrightarrow K[AsF_6] + 2BrF_3$$

Phản ứng trung hoà của axit $SOCl_2$ và bazơ $K_2SO_3$ trong $SO_2$ cũng xảy ra tương tự :

$$SOCl_2 + K_2SO_3 \longrightarrow 2KCl + 2SO_2$$

Đối với các dung môi *không proton, không tự ion hoá* thì phản ứng axit – bazơ được xem xét theo quan điểm của thuyết tổng quát hơn – thuyết axit – bazơ Liuyt (mục 7.12).

Thuyết các hệ dung môi xuất phát từ luận điểm tự phân li của dung môi nên các khái niệm axit, bazơ được mở rộng hơn và thích hợp hơn. Nó áp dụng cho cả dung môi proton và dung môi không proton, do đó, có thể nói thuyết proton là trường hợp riêng nằm trong thuyết các hệ dung môi. Đồng thời, một lần nữa cho phép hiểu tại sao lực axit, bazơ không phải là tính chất tuyệt đối mà chỉ là tính chất tương đối của chất tan. Nghĩa là các lực đó của chất tan thể hiện khác nhau trong các dung môi khác nhau. Thuyết hệ các dung môi ngày càng có vai trò quan trọng đối với việc nghiên cứu phản ứng axit – bazơ trong dung môi khác nước.

Tuy nhiên, thuyết hệ các dung môi không giải thích được phản ứng trung hoà xảy ra trong điều kiện không có dung môi. Chẳng hạn, phản ứng tương tác của khí HCl và khí $NH_3$ tạo ra $NH_4Cl$ rắn.

## 7.12. THUYẾT AXIT – BAZƠ LIUYT

### 7.12.1.AXIT, BAZƠ VÀ PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ THEO LIUYT

*a) Axit và bazơ Liuyt*

Nếu như quan điểm về axit – bazơ theo Bronstet – Lauri tập trung vào proton thì quan niệm Liuyt lại nêu bật vai trò của cặp electron. Thuyết Liuyt định nghĩa axit, bazơ như sau :

*Bazơ là tiểu phân có thể cho cặp electron để hình thành liên kết cho – nhận,*

*Axit là tiểu phân có thể nhận cặp electron để hình thành liên kết cho – nhận.*

Định nghĩa Liuyt, cũng như định nghĩa Bronstet – Lauri, đều đòi hỏi bazơ phải có cặp electron để cho đi, vì thế thuyết Liuyt không mở rộng khái niệm bazơ. Tuy nhiên, nó mở rất rộng khái niệm axit. Nhiều tiểu phân như $CO_2$, $Cu^+$, không hề chứa H trong công thức (do đó không thể là axit Bronstet – Lauri) lại là axit Liuyt bởi vì trong phản ứng chúng có thể nhận cặp electron. Liuyt đã nói : "Hạn chế nhóm axit chỉ là các hợp chất có chứa hiđro đã cản trở sự hiểu biết hệ thống của hoá học cũng nghiêm trọng như việc coi chất oxi hoá là

những chất chứa oxi vậy ". Hơn thế, chính proton cũng hoạt động như một axit theo định nghĩa Liuyt, bởi vì nó nhận cặp electron từ bazơ :

$$B: + H^+ \rightleftharpoons B-H^+$$

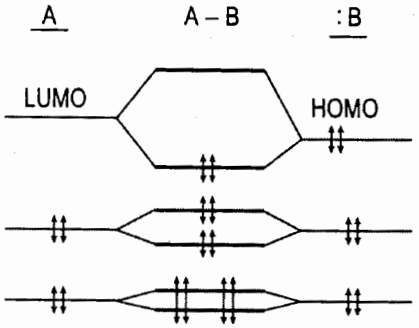
Như thế, tất cả các axit Bronstet – Lauri đều cho ra axit Liuyt, $H^+$.

*b) Phản ứng axit – bazơ theo Liuyt*

Sản phẩm của bất kì phản ứng axit – bazơ Liuyt nào cũng được gọi là sản phẩm cộng (adduct), đôi khi còn gọi là phức chất. Trong trường hợp đơn giản, nó có chứa một liên kết cộng hoá trị mới được hình thành :

$$A \quad :B \rightleftharpoons A-B \qquad \text{(sản phẩm cộng hợp)}$$

Hình 7.15 chỉ ra tương tác giữa các obitan để hình thành liên kết. Sở dĩ tạo ra sản phẩm cộng bền là do obitan liên kết mới có năng lượng thấp hơn được hình thành và được lấp đầy bởi các cặp electron từ HOMO của bazơ nên đã hạ thấp năng lượng của hệ.




**Hình 7.15.** Sự hình thành MO định vị từ LUMO (obitan không bị chiếm thấp nhất) của axit Liuyt và HOMO (obitan bị chiếm cao nhất) của bazơ Liuyt.

Một số thí dụ về axit và bazơ Liuyt cùng với sản phẩm cộng hợp của chúng được đưa ra ở bảng 7.18.

***Bảng 7.18.* Một vài axit, bazơ Liuyt và sản phẩm cộng hợp của chúng.**

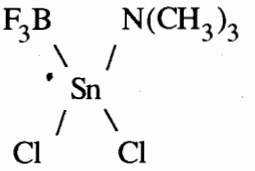
| Các axit Liuyt | Các bazơ Liuyt | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $H^-$ | $OH^-$ | $NH_3$ | $Cl^-$ | $C_6H_6$ |
| $H^+$ | $H_2$ | $H_2O$ | $NH_4^+$ | HCl | $[C_6H_7^+]$ |
| $B(CH_3)_3$ | $B(CH_3)_3H^-$ | $B(CH_3)_3OH^-$ | $B(CH_3)_3NH_3$ | .... | $B(CH_3)_3.C_6H_6$ |
| $SO_3$ | $HSO_3^-$ | $HSO_4^-$ | $NH_3SO_3$ | $SO_3Cl^-$ | ... |
| $Ag^+$ | ... | $[Ag(OH)]$ | $[Ag(NH_3)_2]^+$ | $[AgCl_2]^-$ | $AgC_6H_6^+$ |
| $I_2$ | ... | $I_2OH^-$ | $I_2NH_3$ | $I_2Cl^-$ | $I_2C_6H_6$ |

Có những phân tử hoạt động vừa như một axit lại vừa như một bazơ Liuyt vì những phân tử đó vừa có nguyên tử có khả năng nhận cặp electron vừa có nguyên tử có khả năng

cho cặp electron. Thí dụ, $SnCl_2$ thể hiện lần lượt như một axit, rồi như một bazơ trong các phản ứng sau :

$$SnCl_2 \xrightarrow{Cl^-} SnCl_3^- \xrightarrow{PtCl_4^{2-}} Pt(SnCl_3)_5^{3-}$$

$$SnCl_2 \xrightarrow{N(CH_3)_3} Cl_2SnN(CH_3)_3 \xrightarrow{BF_3}$$




Như vậy thuyết Liuyt đã mở rộng một cách cơ bản khái niệm phản ứng axit – bazơ : Phản ứng axit – bazơ theo Areniuyt là sự hình thành $H_2O$ từ $H^+$ và $OH^-$, theo Bronstet – Lauri là sự chuyển proton từ axit mạnh hơn đến bazơ mạnh hơn để hành thành bazơ yếu hơn và axit yếu hơn. Đến Liuyt, phản ứng axit – bazơ trở thành sự cho và nhận cặp electron để hình thành liên kết cộng hoá trị theo cơ chế cho – nhận.

Vì axit là chất nhận electron nên còn được gọi là *chất electrophin* (electrophile có nghĩa là "ưa, thích electron", còn bazơ là chất cho electron hoặc chất *nucleophin* (nucleophile có nghĩa là ưa, thích hạt nhân).

Ngoài phản ứng cộng (còn gọi là là sự tạo phức) như trên còn có những phản ứng axit - bazơ kiểu Liuyt, trong đó xảy ra sự chuyển một axit từ một bazơ này đến một bazơ khác hoặc ngược lại, chuyển một bazơ từ axit này đến một axit khác, hoặc cả hai xảy ra đồng thời. Những phản ứng cơ bản đó được phân loại như sau :

Phản ứng thế :

- Phản ứng thế một bazơ Liuyt này bằng một bazơ Liuyt khác :

$$B-A + :B' \longrightarrow :B + A-B'$$

Thí dụ :

$$(C_2H_5)_2O-BF_3 + :NC_5H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2O + F_3B-NC_5H_5$$

Phản ứng thế một axit Liuyt này bằng một axit Liuyt khác :

$$A + B-A' \longrightarrow B-A + A'$$

Thí dụ :

$$BF_3 + C_5H_5N-SnCl_2 \longrightarrow C_5H_5N-BF_3 + SnCl_2$$

▪ Phản ứng trao đổi còn gọi là phản ứng "thế kép" vì ở đó sự thế bazơ B bằng B' gắn liền với sự tách B bằng axit A' và tách B' bằng axit A :

$$A - B + A' - B' \longrightarrow A - B' + A' - B$$

Thí dụ :

$$(C_2H_5)_3Si - I + AgBr \longrightarrow (C_2H_5)_3Si{-}Br + AgI$$

## 7.12.2.* MỘT SỐ LOẠI AXIT LIUYT THƯỜNG GẶP

Như chúng ta đã thấy, điểm then chốt của *bazơ Liuyt là một cặp electron tự do để cho.* Điểm then chốt của *axit Liuyt là một obitan trống* (hoặc khả năng sắp xếp lại các liên kết để có một obitan trống) để nhận cặp electron mà hình thành ra liên kết mới. Như thế có rất nhiều phân tử trung hoà và ion tích điện dương (cation) thoả mãn đòi hỏi về axit như sẽ thấy dưới đây :

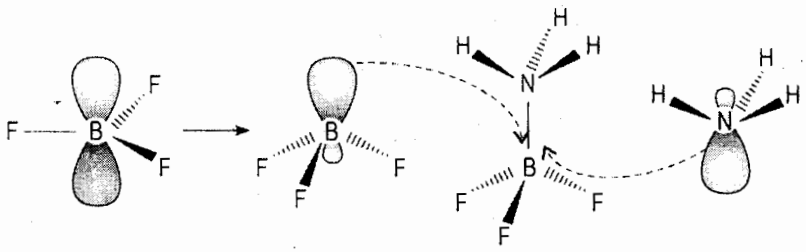
*a) Axit Liuyt chứa nguyên tử thiếu hụt electron*

Có những phân tử axit Liuyt chứa nguyên tử trung tâm chưa đủ 8 electron (bát tử) nên gọi là thiếu hụt electron. Điển hình là các hợp chất cộng hoá trị của các nguyên tố nhóm IIIA như các halogenua của B, Al, Ga, In, và Tl. Sau đó là các halogenua của Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi ở trạng thái oxi hoá thấp như $SnCl_2$, $AsCl_3$, $BiCl_3$ ...

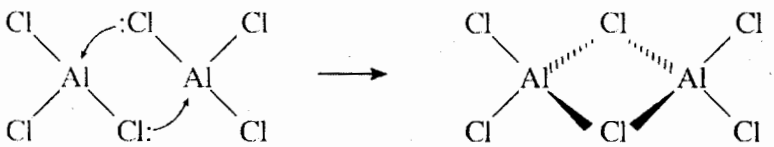
Những hợp chất này phản ứng rất mạnh để hoàn chỉnh bát tử. Thí dụ, bo triflorua nhận cặp electron của amoniac để hình thành liên kết cộng hoá trị trong phản ứng axit – bazơ Liuyt ở pha khí.

$$F_3B + NH_3 \longrightarrow F_3B - NH_3$$

axit bazơ sản phẩm cộng



**Hình 7.16.** Tương tác giữa LUMO của $BF_3$ với HOMO của $NH_3$



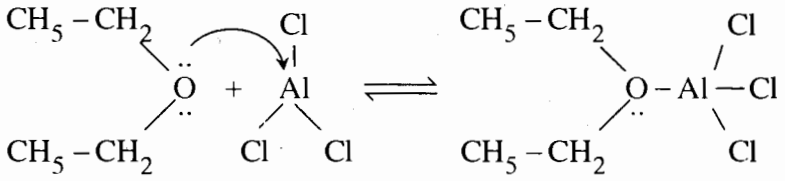
**Hình 7.17.** Sự hình thành $Al_2Cl_6$

Hình 7.16 chỉ ra sự tạo thành liên kết từ LUMO của $BF_3$ và HOMO của $NH_3$ Bởi vì LUMO của $BF_3$ có dạng obitan π (hình 7.16) khó phản ứng nên phải chuyển thành dạng lai hoá $sp^3$ để dễ xen phủ với HOMO $sp^3$ của $NH_3$. Kết quả là tạo liên kết σ giữa B và N.

Khác với bo halogenua, nhôm halogenua là đime ở thể khí. Sở dĩ như vậy là vì obitan p ở

Al ít có xu hướng tạo liên kết π hơn ở B nên dễ tạo ra sản phẩm cộng với Cl liên kết với nguyên tử Al bên cạnh. Kết quả là tạo thành đime $Al_2Cl_6$ (hình 7.17)

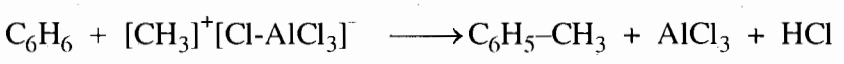
Tính tan bất thường trong một số trường hợp đã được giải thích bởi sự tạo thành sản phẩm cộng do tương tác axit – bazơ Liuyt. Chẳng hạn, nhôm clorua hoà tan tốt trong đietyl ete, một dung môi hầu như không phân cực, là do nguyên tử O của ete đã cho Al cặp electron để hình thành liên kết cộng hoá trị Al–O bền hơn so với liên kết cầu Al–Cl–Al :



bazơ axit sản phẩm cộng

Đặc tính axit đó của halogenua bo và nhôm được ứng dụng rất nhiều trong tổng hợp hữu cơ. Chẳng hạn các ankyl benzen có thể được điều chế từ benzen và ankyl clorua (R – Cl) khi có mặt $AlCl_3$. Ở đó $AlCl_3$ (axit Liuyt ) đã lấy $Cl^-$ (bazơ Liuyt) từ $CH_3Cl$ tạo ra sản phẩm cộng có chứa cation $CH_3^+$ hoạt động mạnh và tấn công vào nhân benzen :

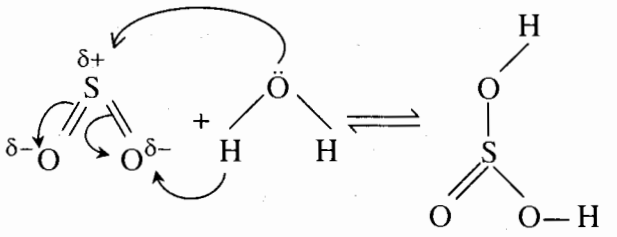
bazơ axit sản phẩm cộng



benzen toluen

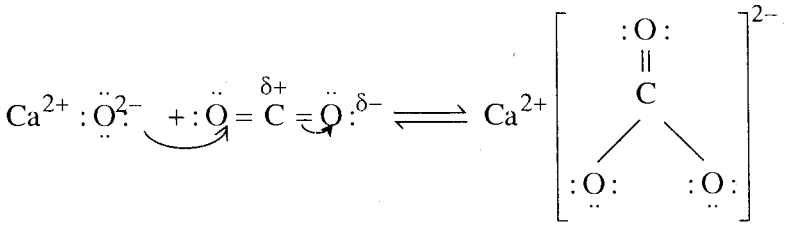
*b) Axit Liuyt chứa liên kết bội phân cực*

Các phân tử có chứa liên kết đôi phân cực cũng có thể hoạt động như axit. Khi cặp electron ở bazơ Liuyt lại gần đầu dương của liên kết đôi phân cực, liên kết π bị đứt ra và tạo thành liên kết mới ở sản phẩm cộng. Thí dụ, phản ứng khi hoà tan $SO_2$ vào nước. Hai nguyên tử oxi âm điện hút electron từ S làm cho nó trở thành tích điện dương. Nguyên tử oxi của nước nhường cặp electron tự do cho S làm đứt một liên kết π và hình thành liên kết S – O, còn proton thì chuyển từ nước tới nguyên tử O kia. Kết quả tạo ra sản phẩm cộng là axit sunfurơ :



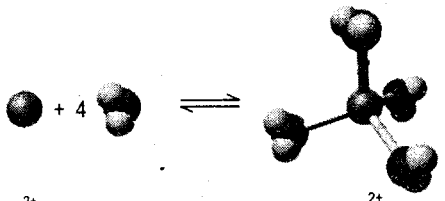
axit bazơ sản phẩm cộng

Trong sự hình thành cacbonat từ kim loại oxit và cacbon đioxit, phản ứng tương tự như trên cũng xảy ra trong hệ dị thể. Chính ion $O^{2-}$ nhường cặp electron cho C mang một phần điện tích dương ở $CO_2$ làm đứt liên kết $\pi$ và tạo thành sản phẩm cộng là $CO_3^{2-}$.



bazơ axit sản phẩm cộng

*c) Axit Liuyt là ion kim loại*




**Hình 7.18.** Mô hình sự tạo thành ion $[M(H_2O)_4]^{2+}$

Trên kia, ở mục 7.4.7c ta đã thấy ion kim loại hiđrat hoá hoạt động như là những axit Bronstet – Lauri. Theo thuyết Liuyt, quá trình hiđrat hoá tự nó là một phản ứng axit - bazơ, do đó mọi ion kim loại hoạt động như một axit Liuyt khi hoà tan trong nước. Cation hiđrat hoá chính là sản phẩm cộng khi mà cặp electron ở nguyên tử O của nước tạo thành liên kết cộng hoá trị với cation kim loại. Hình 7.18 minh hoạ sự tạo thành ion hiđrat $[M(H_2O)_4]^{2+}$ theo phản ứng sau :

$$M^{2+} + 4H_2\ddot{O}_{(l)} \rightleftharpoons [M(H_2O)_4]^{2+}_{(aq)}$$

axit bazơ sản phẩm cộng

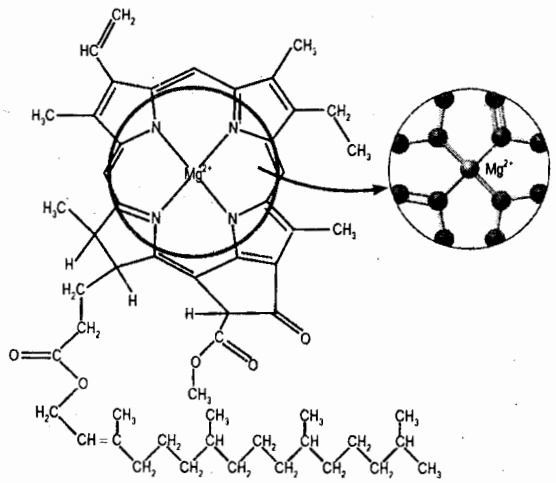
Amoniac là một bazơ Liuyt mạnh hơn so với nước, vì vậy nó đẩy nước ra khỏi ion hiđrat hóa :

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\,N\ddot{H}_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\,H_2O$$

sản phẩm cộng nước bazơ sản phẩm cộng amoniac

Rất nhiều phân tử sinh học quan trọng là những axit Liuyt chứa nguyên tử trung tâm là ion kim loại. Cũng rất thường gặp các nguyên tử O, N của các phân tử hữu cơ với những đôi electron tự do, đóng vai trò là bazơ Liuyt. Clorophin là sản phẩm cộng kiểu Liuyt của ion trung tâm $Mg^{2+}$ và 4 nguyên tử N thuộc hợp chất chứa 4 vòng pirol (hình 7.19).

Vitamin $B_{12}$ chứa ion trung tâm $Co^{3+}$ có cấu trúc tương tự như *hem* (một phần của hemoglobin, với ion trung tâm là $Fe^{2+}$). Một vài ion kim loại khác như $Zn^{2+}$, $Mo^{2+}$ và $Cu^{2+}$ được liên kết phía hoạt động của các enzim và tham gia vào các hoạt động xúc tác chính bởi tính axit Liuyt của chúng.




**Hình 7.19**. Trong phân tử clorophin, ion $Mg^{2+}$ đóng vai trò axit Liuyt

### 7.12.3. * LỰC AXIT – BAZƠ LIUYT

Một trong những khó khăn khi hệ thống hoá lực bazơ Liuyt là khuynh hướng biến đổi khác nhau của K, $\Delta G^o$ hoặc $\Delta H^o$ khi dùng các axit khác nhau. Thí dụ, khả năng tạo phức của ion halogenua với $Al^{3+}$ tăng theo trật tự $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$, nhưng đối với $Hg^{2+}$ thì ngược lại, $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Thứ tự ngược nhau cũng thấy ở nhiệt của phản ứng giữa các axit $I_2$ và $C_6H_5OH$ với các bazơ $(C_2H_5)_2O$ và $(C_2H_5)_2S$. Nhiệt phản ứng giữa $I_2$ với $(C_2H_5)_2S$ lớn hơn với $(C_2H_5)_2O$, trong khi đó, nhiệt của phản ứng giữa $C_6H_5OH$ với $(C_2H_5)_2S$ lại nhỏ hơn với $(C_2H_5)_2O$. Để giải thích hiện tượng đó cũng như vô số hiện tượng tương tự khác, năm 1963, Pearson đã đề nghị **quy tắc axit, bazơ cứng và mềm** (viết tắt là quy tắc ABCM). Trước hết ta hãy tìm hiểu khái niệm *axit, bazơ cứng và mềm.*

*a) Axit, bazơ cứng và mềm*

Từ lâu người ta đã biết căn cứ vào ái lực đối với các phối tử khác nhau, để chia các ion kim loại ra thành hai nhóm a và b.

Nhóm a gồm chủ yếu :

– Các ion kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ như : $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$ ...

– Các ion kim loại nhẹ nhất có điện tích cao nhất như : $Ti^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{3+}$, $Al^{3+}$

Nhóm b chủ yếu có :

– Các ion kim loại nặng nhất, thí dụ : $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Pt^{2+}$, $Pt^{4+}$, $Ag^+$, $Cu^+$

– Các ion kim loại có điện tích thấp, thí dụ các ion có điện tích không về mặt hình thức trong cacbonil kim loại, như : $V^o$ trong $V(CO)_6$; $Cr^o$ trong $Cr(CO)_6$ ; $Fe^o$ trong $Fe(CO)_5$, $Ni^o$ trong $Ni(CO)_4$.

Khi nghiên cứu sự tạo phức đối với các phối tử chứa nguyên tử của các nguyên tố từ nhóm V đến nhóm VII, chẳng hạn như dãy đẳng electron $R_3N$, $R_3P$, $R_3As$, $R_3Sb$ (nhóm VA), hoặc dãy ion $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ và $I^-$ (nhóm VII) người ta nhận thấy : Đối với các kim loại nhóm a, độ bền của các phức chất giảm dần khi chuyển từ phối tử chứa nguyên tố nhẹ đến các nguyên tố nặng hơn trong nhóm. Nghĩa là các kim loại nhóm a tạo được các phức chất bền nhất với các phối tử nhẹ. Đối với các kim loại nhóm b có khuynh hướng hoàn toàn ngược lại. Có thể khái quát các khuynh hướng đó như trong bảng 7.19.

***Bảng 7.19.*** **Khuynh hướng tạo phức của các kim loại với các phối tử trong một nhóm**

| Độ bền của các phức chất kim loại nhóm a | Các phối tử | Độ bền của các phức chất kim loại nhóm b |
|---|---|---|
| Phức chất bền nhất ↑ | $R_3N$, $R_2O$, $F^-$ | Phức chất kém bền nhất ↓ |
| | $R_3P$, $R_2S$, $Cl^-$ | |
| Phức chất kém bền nhất | $R_3As$, $R_2Se$, $Br^-$ | Phức chất bền nhất |
| | $R_3Sb$, $R_2Te$, $I^-$ | |

Về sau Pearson nhận thấy, có thể áp dụng sự tương quan này sang phạm vi rất rộng về các tương tác axit – bazơ. Ông nhận xét rằng, thuộc nhóm a là các ion kim loại có bán kính nhỏ, đặc chặt và lớp electron hoá trị của chúng ít có khuynh hướng đối với sự phân cực hoá. Các ion kim loại này cũng tương tác một cách ưu thế với các phối tử có lớp electron hoá trị bị phân cực yếu. Ông gọi những kim loại và phối tử như thế là axit và bazơ cứng. Ngược lại, thuộc nhóm b là các ion kim loại có bán kính lớn hơn và lớp electron hoá trị của chúng dễ bị phân cực hoá hơn. Chúng tương tác một cách ưu thế với các phối tử có thể tích lớn, bị phân cực mạnh hơn. Pearson gọi các kim loại và phối tử loại này là axit và bazơ mềm.

Như vậy : *Axit hoặc bazơ mềm là axit hoặc bazơ mà electron hoá trị của chúng dễ bị phân cực hoá, dễ hình thành liên kết cộng hoá trị.* Dễ bị phân cực hoá đối với bazơ mềm cũng có nghĩa là dễ cho cặp electron. Ngược lại, *axit hoặc bazơ cứng là những tiểu phân, giữ chặt electron hoá trị và khó bị biến dạng và tương tác giữa chúng giống như tương tác ion.*

Sự phân chia axit, bazơ thành cứng hay mềm không phải là tuyệt đối và cũng không phải là có một ranh giới rõ rệt (Bảng 7.20). Nói chung tính cứng của axit, bazơ là ion đơn giản thì giảm dọc theo nhóm, thí dụ :

$$Li^+ > Na^+ > K^+ ;\ Zn^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+} ;\ F^- > Cl^- > Br^- > I^- .$$

Đối với các bazơ là các tiểu phân đẳng electron (isoelectron) thì tính cứng tăng dọc theo chu kì : $NH_2^- < OH^- < F^-$.

Sự phân loại một số axit và bazơ cứng, mềm và trung gian được thể hiện ở bảng 7.20

***Bảng 7.20.*** **Phân loại một số axit, bazơ Liuyt**

| | AXIT | BAZƠ |
|---|---|---|
| CỨNG | $H^+$, $Li^+$, $Na^+$, $K^+$<br>$Be^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Mn^{2+}$<br>$Al^{3+}$, $Sc^{3+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$, $La^{3+}$<br>$N^{3+}$, $Cl^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Lu^{3+}$, $Cr^{3+}$<br>$Co^{3+}$, $Fe^{3+}$, $As^{3+}$, $CH_3Sn^{3+}$<br>$Si^{4+}$, $Ti^{4+}$, $Zn^{4+}$, $Th^{4+}$, $U^{4+}$<br>$Pu^{4+}$, $Ce^{3+}$, $Hf^{4+}$, $WO^{4+}$, $Sn^{4+}$, $UO_2^{2+}$, $(CH_3)_2Sn^{2+}$<br>$VO^{2+}$, $MoO^{3+}$, $Be(CH_3)_2$, $BF_3$, $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$<br>$AlH_3$, $RPO_2^+$, $ROPO_2^+$<br>$RSO_2^+$, $ROSO_2^+$, $SO_3$<br>$I^{7+}$, $I^{5+}$, $Cl^{7+}$, $Cr^{6+}$, $RCO^+$,<br>$CO_2$, $NC^+$<br>HX | $H_2O$, $OH^-$, $F^-$<br>$CH_3CO_2^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$<br>$Cl^-$, $CO_3^{2-}$, $ClO_4^-$, $NO_3^-$<br>ROH, $RO^-$, $R_2O$<br>$NH_3$, $RNH_2$, $N_2H_4$ |
| TRUNG GIAN | $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$<br>$Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$<br>$Sn^{2+}$, $Sb^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Rh^{3+}$<br>$Ir^{2+}$, $B(CH_3)_3$, $SO_2$<br>$NO^+$, $Ru^{2+}$, $Os^{2+}$<br>$R_3C^+$, $C_6H_5^+$, $GaH_3$ | $C_6H_5NH_2$, $C_5H_5N$, $N_3^-$<br>$Br^-$, $NO_2^-$, $SO_3^{2-}$, $N_2$ |
| MỀM | $Cu^+$, $Ag^+$, $Au^+$, $Tl^+$, $Hg^+$<br>$Pd^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pt^{2+}$, $Hg^{2+}$<br>$CH_3Hg^+$, $Co(CN)_5^{2-}$, $Pt^{4+}$, $Te^{4+}$<br>$Tl^{3+}$, $Tl(CH_3)_3$, $BH_3$, $Ga(CH_3)_3$<br>$GaCl_3$, $GaI_3$, $InCl_3$<br>$I^+$, $Br^+$, $HO^+$, $RO^+$<br>$I_2$, $Br_2$, ICN | $R_2S$, RSH, $RS^-$<br>$I^-$, $SCN^-$, $S_2O_3^{2-}$, $R_3P$, $R_3As$<br>$(RO)_3P$<br>$CN^-$, RNC, CO<br>$C_2H_4$, $C_6H_6$<br>$H^-$, $R^-$ |

Xuất phát điểm của việc đưa ra thuật ngữ cứng, mềm là khái niệm về độ phân cực hoá nhưng chắc chắn là các sự kiện thực nghiệm được mô tả còn có liên quan với những yếu tố khác. Người ta không hoàn toàn đồng ý về bản chất của các khái niệm đó. Nhưng rõ ràng là đối với tương tác "cứng – cứng" lực hút Culong có tác dụng quan trọng, còn đối với tương tác " mềm – mềm" thì phần đóng góp của liên kết cộng hoá trị là quan trọng hơn. Một số nhà hoá học đã thực hiện những ý định khác nhau để làm chính xác hơn và định lượng hơn các khái niệm về lực axit và lực bazơ Liuyt nhưng đều chưa thành công.

*b) Quy tắc axit, bazơ cứng và mềm (ABCM)*

Ở trên ta đã thấy, axit cứng dễ tương tác với bazơ cứng, còn axit mềm lại dễ tương tác với bazơ mềm. Từ đó, Pearson đã đưa ra một quy tắc kinh nghiệm định tính "*Axit cứng ưa bazơ cứng, axit mềm ưa bazơ mềm*"

Với quy tắc ABCM ta có thể giải thích xu hướng trái ngược trong phản ứng của các anion halogenua với $Al^{3+}$ và $Hg^{2+}$ như sau : $Al^{3+}$ là axit cứng, nó dễ dàng liên kết với bazơ cứng như $F^-$, còn $Hg^{2+}$ là axit mềm, nó dễ dàng liên kết với bazơ mềm, như $I^-$. Tương tự, ta có thể giải thích được nhiệt phản ứng giữa $I_2$ và $C_6H_5OH$ với $(C_2H_5)_2O$ và $(C_2H_5)_2S$ : Iot và $(C_2H_5)_2S$ phản ứng với nhau mạnh và chúng đều mềm ; $C_6H_5OH$ và $(C_2H_5)_2O$ phản ứng với nhau cũng mạnh vì chúng đều cứng.

Quy tắc ABCM có nhiều ứng dụng trong hoá vô cơ. Bởi vì "tính cứng" của nguyên tố thường tăng theo sự tăng trạng thái oxi hoá, tức là các nguyên tố ở trạng thái oxi hoá cao là các axit cứng, nên hợp chất bền của chúng phải là hợp chất với bazơ cứng như $F^-$, $O^{2-}$, $HO^-$ Chẳng hạn, Fe (VI), Ag (III) và Pt(IV) có thể điều chế được ở dạng $K_2FeO_4$, AgO (bạc (II) oxit là oxit của Ag(I) và Ag(III) với công thức $Ag^{+1}Ag^{+3}O_2$), và $PtF_6$ tương ứng. Để bền hoá nguyên tố ở trạng thái hoá trị thấp cần phối trí nó với các bazơ mềm như CO, $R_3P$. Chẳng hạn Co (–1), platin (0) được thấy ở $Na[Co(CO)_4]$ và $Pt[P(CH_3)_3]_4$. Trong dãy hợp chất $R_3SiI \rightarrow (R_3Si)_2S \rightarrow R_3SiBr \rightarrow R_3SiNC \rightarrow R_3SiCl \rightarrow R_3SiNSC \rightarrow R_3SiNCO \rightarrow R_3SiF$, một hợp chất này có thể chuyển hoá thành bất kì hợp chất khác ở bên phải nó bằng cách đun hồi lưu với một muối bạc thích hợp. Thế nhưng nó không thể được chuyển hoá với hiệu suất cao thành hợp chất bên trái bằng phương pháp đó. Thí dụ phản ứng sau là không thuận nghịch :

$$Et_3SiI + AgBr \longrightarrow Et_3SiBr + AgI$$

Ở phản ứng trên, $Ag^+$ là axit mềm nên có xu hướng liên kết với bazơ mềm ($I^-$), còn nguyên tử Si là axit cứng nên dễ liên kết với bazơ cứng hơn là ($Br^-$).

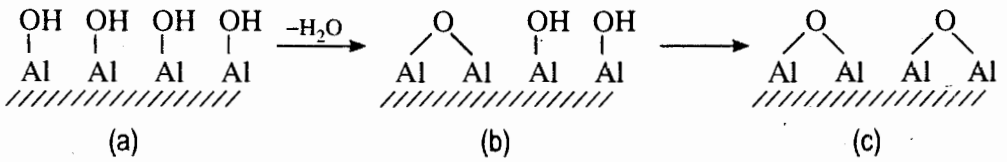
Như vậy, thuyết axit –bazơ Liuyt không những có thể bao hầm tất các thuyết axit – bazơ mà còn được mở rộng rất nhiều. Các thí dụ ở trên cho thấy, chỉ trừ các phản ứng thực chất có sự cho và nhường hẳn electron (thuộc loại phản ứng oxi hoá - khử), còn lại hầu như tất cả các phản ứng khác đều là phản ứng axit-bazơ. Chính vì quá mở rộng nên người ta khó tìm được những quy luật định tính và định lượng chi phối trong phạm vi tất cả các axit và bazơ Liuyt.

## 7.13.* PHẢN ỨNG AXIT VÀ BAZƠ DỊ THỂ

Một số phản ứng quan trọng nhất liên quan đến đặc tính axit Liuyt của các hợp chất vô cơ xảy ra ở bề mặt chất rắn. Các **axit bề mặt** là những chất rắn với diện tích bề mặt rất lớn có chứa những tâm axit. Chúng được sử dụng làm xúc tác trong công nghiệp hoá dầu, chẳng hạn trong phản ứng crăckinh để sản xuất xăng và anken, trong phản ứng refominh để đồng phân hoá hiđrocacbon, vòng hoá và thơm hoá ankan ; và trong phản ứng ankyl hoá hiđrocacbon thơm... Bề mặt của nhiều khoáng vật có liên quan đến hoá học đất và nước thiên nhiên cũng có chứa những tâm axit.

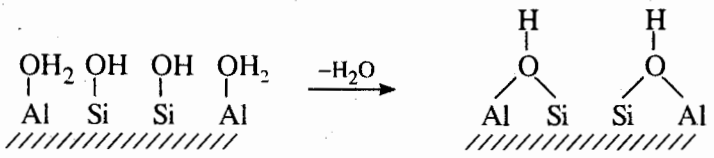
*a) Axit bề mặt*

Nhôm oxit ($Al_2O_3$) là một axit bề mặt nhờ có trạng thái oxi hoá cao (3+) của Al. Nhôm oxit mới kết tủa bị hiđroxyl hoá trên bề mặt tạo ra các tâm axit Bronstet yếu (hình 7.20a). Khi nung đến khoảng 150 °C thì bắt đầu xảy ra sự đề hiđrat hoá. Đến 400 °C thì hình thành nhôm oxit "đề hiđroxyl hoá từng phần", ở đó có các tâm axit Liuyt (ion $Al^{3+}$), tâm bazơ Liuyt (ion $O^{2-}$) và tâm axit Bronstet (hình 7.20b). Đến 900 °C thì tạo thành nhôm oxit "đề hiđroxyl hoá" ($Al_2O_3$), ở đó chỉ có các tâm axit Liuyt (ion $Al^{3+}$) và tâm bazơ Liuyt (ion $O^{2-}$) (hình 7.20c).




**Hình 7.20.** a) Nhôm oxit "hiđroxyl hoá", b) "Nhôm oxit "đề hiđroxyl hoá từng phần" c) Nhôm oxit "đề hiđroxyl hoá"

$Al^{3+}$ ở bề mặt hoạt động như axit Liuyt, còn $O^{2-}$ hoạt động như bazơ Liuyt. Cặp axit – bazơ đó tồn tại đồng thời, nhưng tâm axit Liuyt là xúc tác quan trọng hơn.

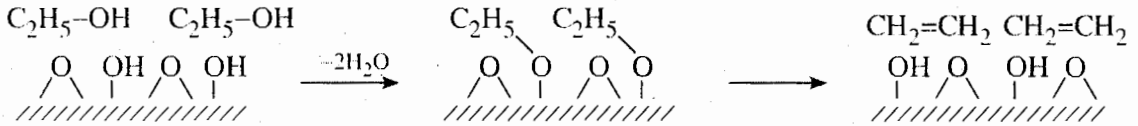



**Hình 7.21.** Sự hình thành tâm axit Brostet ở nhôm silicat

Khác với nhôm oxit, nhôm silicat có thể hoạt động như một axit Bronstet mạnh. Sự hình thành bề mặt có thể là do sự ngưng tụ của các đơn vị $Si(OH)_4$ với các đơn vị $(H_2O)Al(OH)_3$ tạo ra các tâm axit chứa $H^{\delta+}$ (hình 7.21).

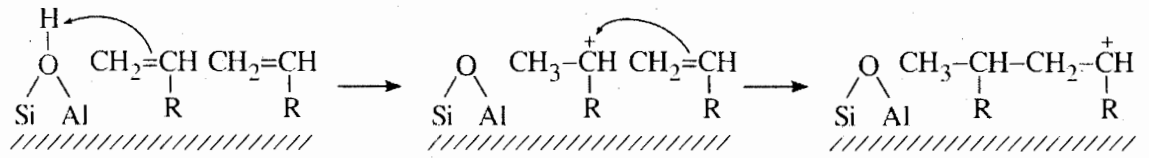
Đặc tính và lực của axit bề mặt có thể được nghiên cứu bằng những phương pháp tương tự như áp dụng cho những tiểu phân trong dung dịch. Chẳng hạn, axit bề mặt có thể được chuẩn độ bởi dung dịch bazơ. Cũng có thể sử dụng phổ IR của các chất bị hấp thụ để nghiên cứu các tâm bề mặt hoạt động. Thí dụ, các tâm axit Liuyt của nhôm oxit được nghiên cứu dựa vào việc so sánh phổ hồng ngoại của piriđin bị hấp thụ trên nhôm oxit với phổ của phức chất axit – bazơ đơn giản, chẳng hạn như $C_5H_5N - BH_3$.

Phản ứng tách nước các hợp chất hữu cơ có thể xảy ra nhờ xúc tác axit bề mặt, chẳng hạn sự đề hiđrat hoá ancol tạo ra ete hoặc anken (hình 7.22) :




**Hình 7. 22.** Đề hiđrat hoá ancol nhờ xúc tác axit bề mặt

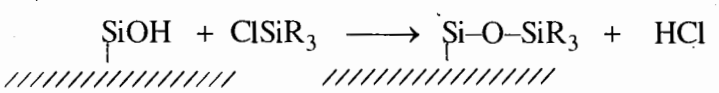
Phản ứng trùng hợp anken có thể xảy ra nhờ xúc tác nhôm silicat. Khi đó axit Bronstet bề mặt đã proton hoá liên kết C = C chuyển anken thành cacbocation hoạt động (hình 7.23).




**Hình 7.23.** Trùng hợp anken nhờ xúc tác axit bề mặt

Silic oxit không tạo thành tâm axit Liuyt vì nhóm –OH khi liên kết với bề mặt $SiO_2$ thì bị giữ chặt và chỉ tạo thành các tâm axit Bronstet. Axit silic oxit bề mặt tự nó chỉ là axit yếu tương tự axit axetic. Tuy nhiên, như chúng ta đã thấy ở hình 7.21, nhôm silicat lại hoạt động như một axit Bronstet mạnh.

Phản ứng bề mặt dùng các tâm axit Bronstet của silicagen được sử dụng trong chế tạo các lớp màng che phủ mỏng chứa các gốc hữu cơ khác nhau, thí dụ :



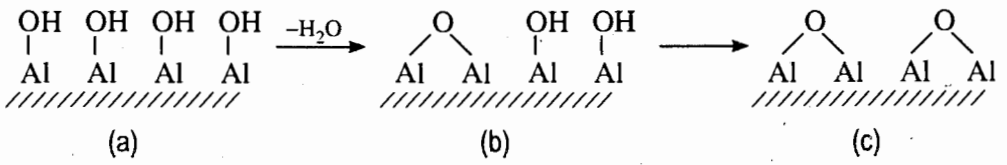

Silic oxit, nhôm oxit còn có thể được chế tạo theo các cách khác nhau, nhằm thay đổi ái lực của chúng với các loại hợp chất hữu cơ để dùng trong phương pháp sắc kí.

## 7.13.* PHẢN ỨNG AXIT VÀ BAZƠ DỊ THỂ

Một số phản ứng quan trọng nhất liên quan đến đặc tính axit Liuyt của các hợp chất vô cơ xảy ra ở bề mặt chất rắn. Các **axit bề mặt** là những chất rắn với diện tích bề mặt rất lớn có chứa những tâm axit. Chúng được sử dụng làm xúc tác trong công nghiệp hoá dầu, chẳng hạn trong phản ứng crăckinh để sản xuất xăng và anken, trong phản ứng refominh để đồng phân hoá hiđrocacbon, vòng hoá và thơm hoá ankan ; và trong phản ứng ankyl hoá hiđrocacbon thơm... Bề mặt của nhiều khoáng vật có liên quan đến hoá học đất và nước thiên nhiên cũng có chứa những tâm axit.

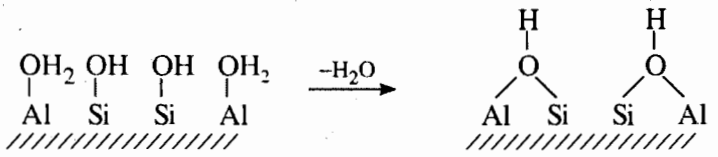
*a) Axit bề mặt*

Nhôm oxit ($Al_2O_3$) là một axit bề mặt nhờ có trạng thái oxi hoá cao (3+) của Al. Nhôm oxit mới kết tủa bị hiđroxyl hoá trên bề mặt tạo ra các tâm axit Bronstet yếu (hình 7.20a). Khi nung đến khoảng 150 °C thì bắt đầu xảy ra sự đề hiđrat hoá. Đến 400 °C thì hình thành nhôm oxit "đề hiđroxyl hoá từng phần", ở đó có các tâm axit Liuyt (ion $Al^{3+}$), tâm bazơ Liuyt (ion $O^{2-}$) và tâm axit Bronstet (hình 7.20b). Đến 900 °C thì tạo thành nhôm oxit "đề hiđroxyl hoá" ($Al_2O_3$), ở đó chỉ có các tâm axit Liuyt (ion $Al^{3+}$) và tâm bazơ Liuyt (ion $O^{2-}$) (hình 7.20c).




**Hình 7.20.** a) Nhôm oxit "hiđroxyl hoá", b) "Nhôm oxit "đề hiđroxyl hoá từng phần" c) Nhôm oxit "đề hiđroxyl hoá"

$Al^{3+}$ ở bề mặt hoạt động như axit Liuyt, còn $O^{2-}$ hoạt động như bazơ Liuyt. Cặp axit – bazơ đó tồn tại đồng thời, nhưng tâm axit Liuyt là xúc tác quan trọng hơn.

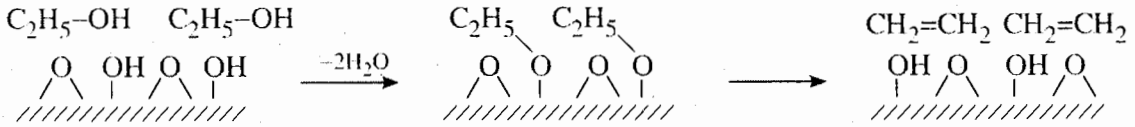



**Hình 7.21.** Sự hình thành tâm axit Brostet ở nhôm silicat

Khác với nhôm oxit, nhôm silicat có thể hoạt động như một axit Bronstet mạnh. Sự hình thành bề mặt có thể là do sự ngưng tụ của các đơn vị $Si(OH)_4$ với các đơn vị $(H_2O)Al(OH)_3$ tạo ra các tâm axit chứa $H^{\delta+}$ (hình 7.21).

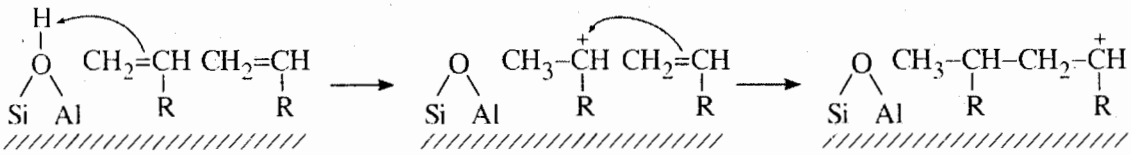
Đặc tính và lực của axit bề mặt có thể được nghiên cứu bằng những phương pháp tương tự như áp dụng cho những tiểu phân trong dung dịch. Chẳng hạn, axit bề mặt có thể được chuẩn độ bởi dung dịch bazơ. Cũng có thể sử dụng phổ IR của các chất bị hấp thụ để nghiên cứu các tâm bề mặt hoạt động. Thí dụ, các tâm axit Liuyt của nhôm oxit được nghiên cứu dựa vào việc so sánh phổ hồng ngoại của piriđin bị hấp thụ trên nhôm oxit với phổ của phức chất axit – bazơ đơn giản, chẳng hạn như $C_5H_5N - BH_3$.

Phản ứng tách nước các hợp chất hữu cơ có thể xảy ra nhờ xúc tác axit bề mặt, chẳng hạn sự đề hiđrat hoá ancol tạo ra ete hoặc anken (hình 7.22) :



**Hình 7. 22.** Đề hiđrat hoá ancol nhờ xúc tác axit bề mặt

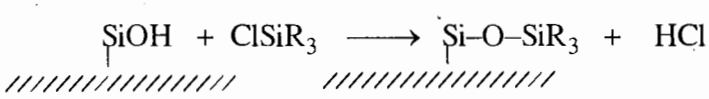
Phản ứng trùng hợp anken có thể xảy ra nhờ xúc tác nhôm silicat. Khi đó axit Bronstet bề mặt đã proton hoá liên kết C = C chuyển anken thành cacbocation hoạt động (hình 7.23).



**Hình 7.23.** Trùng hợp anken nhờ xúc tác axit bề mặt

Silic oxit không tạo thành tâm axit Liuyt vì nhóm –OH khi liên kết với bề mặt $SiO_2$ thì bị giữ chặt và chỉ tạo thành các tâm axit Bronstet. Axit silic oxit bề mặt tự nó chỉ là axit yếu tương tự axit axetic. Tuy nhiên, như chúng ta đã thấy ở hình 7.21, nhôm silicat lại hoạt động như một axit Bronstet mạnh.

Phản ứng bề mặt dùng các tâm axit Bronstet của silicagen được sử dụng trong chế tạo các lớp màng che phủ mỏng chứa các gốc hữu cơ khác nhau, thí dụ :



Silic oxit, nhôm oxit còn có thể được chế tạo theo các cách khác nhau, nhằm thay đổi ái lực của chúng với các loại hợp chất hữu cơ để dùng trong phương pháp sắc kí.

*b) Axit rắn và nóng chảy trong công nghiệp*

Quan điểm axit – bazơ Liuyt cũng vận dụng được vào một số phản ứng xảy ra giữa chất rắn và chất nóng chảy. Thí dụ, trong phản ứng sau, bazơ $O^{2-}$ đã chuyển từ axit yếu hơn ($Ca^{2+}$) đến axit mạnh hơn $Si^{4+}$:

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

Phản ứng loại này được ứng dụng rộng rãi trong luyện kim (để tạo xỉ) và trong công nghiệp sản xuất gốm, sứ, thuỷ tinh ...

## 7.14.* Ý NGHĨA CỦA CÁC THUYẾT AXIT – BAZƠ

Đối với các nhà hóa học, các thuyết axit – bazơ có một vai trò rất lớn. Dựa trên cơ sở của các thuyết đó, khi nghiên cứu tương tác của các chất với nhau, người ta có thể dự đoán được chất nào thể hiện tính chất của một axit, chất nào thể hiện tính chất của một bazơ, phản ứng axit – bazơ nào sẽ xảy ra. Ngoài ra, người ta còn phán đoán được sự biến đổi tính chất đặc trưng của các chất trong các dung môi khác nhau. Vì vậy, giải thích được tính chất của các đơn chất, các hợp chất vô cơ, hữu cơ, nhiều hiện tượng hoá học xảy ra trong phòng thí nghiệm, trong công nghiệp và trong đời sống.

- Phản ứng axit – bazơ có một loạt các đặc điểm đặc trưng như phản ứng xảy ra nhanh ngay ở nhiệt độ phòng, không có quá trình phụ, không đòi hỏi phải có xúc tác, thường xảy ra hoàn toàn với hiệu suất sản phẩm 100%. Vì vậy, chúng có ý nghĩa lí thuyết quan trọng và phạm vi ứng dụng rộng rãi.
- Các thuyết axit – bazơ có ý nghĩa lớn lao trong lĩnh vực tổng hợp vô cơ. Khi nghiên cứu các phản ứng trong dung môi khác nước, đã tổng hợp được một số rất lớn các hợp chất vô cơ mới. Trong đó, có nhiều hợp chất độc đáo khác biệt với các chất tổng hợp được trong dung môi nước.

Một trong những quá trình có ý nghĩa quan trọng trong thực tiễn là sự flo hoá. Quá trình này được ứng dụng rộng rãi trong việc chế tạo vật liệu tổng hợp, các chế phẩm có hoạt tính sinh học, trong kĩ thuật của các nguyên tố hiếm.

Điểm nổi bật là khi nghiên cứu các phản ứng axit – bazơ trong các dung môi khác nước có chứa flo như HF, $BrF_3$, $IF_5$, $BrF_5$ ... đã phát hiện và điều chế được các hợp chất mới rất đặc biệt.

Thí dụ : Khi hoà tan $IF_5$ trong HF lỏng đã xảy ra phản ứng tương tự phản ứng tương tác của anhiđrit $I_2O_5$ với nước :

$$IF_5 + HF \longrightarrow H[IF_6]$$

$$I_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HIO_3$$

Axit phức $H[IF_6]$ tương tự axit $HIO_3$. Người ta đã điều chế được nhiều muối của axit đó. Điểm đặc biệt là trong anion của các hợp chất này chỉ chứa các nguyên tử halogen.

Trong HF lỏng, người ta có thể điều chế được các axit mà trong thành phần của nó oxi đã được thay thế bằng flo. Chẳng hạn, khi hoà tan axit orthophophoric ($H_3PO_4$) trong HF lỏng đã xảy ra phản ứng :

$$(OH)_3P = O + HF \xrightarrow{-H_2O} (OH)_2FP = O \text{ (axit mono flophotphoric)}$$

Ở phản ứng này, một nhốm OH được thay thế bằng flo.

Khi sản phẩm tiếp tục tương tác với HF sẽ tạo ra axit $(HO)F_2P=O$.

Người ta có thể điều chế axit $H[PF_6]$ tương tự axit metaphotphoric $HPO_3$ theo phương pháp sau : Hoà tan $PCl_5$ trong HF lỏng. Ở đó xảy ra sự dung môi phân :

$$PCl_5 + 5HF \longrightarrow PF_5 + 5HCl$$

$PF_5$ tạo thành sẽ kết hợp ngay với HF :

$$PF_5 + HF \longrightarrow H[PF_6]$$

Người ta cũng điều chế được nhiều muối của axit $H[PF_6]$.

HF lỏng, $HSO_3F$ nguyên chất là các siêu axit. Trong môi trường của các axit đó, người ta điều chế được các cation không bình thường của các phi kim như $I_2^+, S_8^{2+}, S_{16}^{2+}, Se_8^{2+}, Te_4^{2+}$ ...

Trong $BrF_3$ lỏng, người ta cũng điều chế được nhiều phức chất floro khác lạ như $K[BrF_4]$, $(BrF_2)_2[SnF_6]$ dựa vào các phản ứng sau :

$$KF + BrF_3 \longrightarrow K[BrF_4]$$

$$2BrF_3 + SnF_4 \longrightarrow (BrF_2)_2[SnF_6]$$

Khi hoà tan nitơ đioxit trong $BrF_3$ lỏng xảy ra phản ứng oxi hoá - khử tương tự phản ứng của kim loại với nước :

$$6\overset{+4}{N}O_2 + 2\overset{+3}{Br}F_3 \longrightarrow 6\overset{+5}{(NO_2)}^+F^- + Br_2^0$$

(tương tự $2Na + 2H^+(OH^-) \longrightarrow 2Na^+(OH)^- + H_2^0\uparrow$)

Hợp chất $(NO_2)F$ là bazơ trong $BrF_3$ lỏng (theo thuyết hệ các dung môi). Vì vậy, khi cho nó tương tác với các axit đã tạo ra các muối như $(NO_2)BF_4$, $(NO_2)AuF_4$, $(NO_2)AuF_4$, $(NO_2)PF_6$ ...

Trong $NH_3$ lỏng, người ta cũng điều chế được nhiều hợp chất đặc biệt. Trong số đó có những hợp chất chỉ được tạo ra trong $NH_3$ lỏng. Chẳng hạn, phương pháp duy nhất để tổng hợp thuỷ ngân nitrua ($Hg_3N_2$) là cho muối của thuỷ ngân tương tác với amiđua của kim loại kiềm. Tương tự cũng có thể điều chế được BiN và $Tl_3N$.

Phản ứng amoniac phân dẫn đến tạo ra các sản phẩm đặc biệt :

$$SiCl_4 + 8NH_3 \xrightarrow{-4NH_4Cl} Si(NH_2)_4$$
(silic tetra amiđua)

$$NOCl + 2NH_3 \xrightarrow{-NH_4Cl} NONH_2$$
(nitrozin amiđua)

$$SO_2Cl_2 + 4NH_3 \xrightarrow{-2NH_4Cl} SO_2(NH_2)_2$$
(sunfamit)

- Các thuyết axit – bazơ là cơ sở của phép chuẩn độ axit – bazơ, một trong các lĩnh vực thực hành quan trọng của hoá học phân tích. Song song với các phương pháp chuẩn độ dung dịch nước, các phương pháp chuẩn độ dung dịch khác nước có ý nghĩa rất quan trọng. Nó cho phép xác định nhanh, chính xác thành phần của những hỗn hợp không thể phân tích được trong nước. Thí dụ, trong nước các axit HCl, $HNO_3$, HBr và $HClO_4$ đều là các axit mạnh như nhau. Khi chuẩn độ hỗn hợp các axit đó bằng bazơ, chúng phản ứng như một chất và không thể xác định được hàm lượng của mỗi axit trong hỗn hợp. Nhưng nếu hoà tan hỗn hợp các axit đó vào dung môi phân biệt được, chẳng hạn, axit axetic nguyên chất, thì có thể tiến hành chuẩn độ riêng biệt từng axit trên và tìm được hàm lượng của mỗi axit trong hỗn hợp.

Các thuyết axit – bazơ giúp giải thích được cơ chế một số lớn các phản ứng có chất hữu cơ tham gia. Dưới đây dẫn ra một vài thí dụ :

Về tác dụng nitro hoá của hỗn hợp axit sunfuric và axit nitric.

Trong $H_2SO_4$ nguyên chất, $HNO_3$ thể hiện như một bazơ - chất nhận proton :

$$O_2N-\ddot{O}-H + H-O-SO_3H \rightleftharpoons O_2N-\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}}-H + HSO_4^-$$

Axit sunfuric, một chất háo nước mạnh, tách phân tử nước ra khỏi ion nitroxoni $H_2NO_3^+$ :

$$H_2O^{+}-NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_2SO_4.H_2O$$

Như vậy, trong axit sunfuric nguyên chất (độ thẩm điện môi của $H_2SO_4$ bằng 101) đã tạo ra một lượng lớn ion $NO_2^+$. Các ion này mang điện tích dương, chúng là các chất electrophin mạnh nên có thể thay thế hiđro trong các hợp chất hữu cơ một cách dễ dàng để tạo ra hợp chất nitro.

Sự tạo ra dung dịch bền của nhiều cation như cacbocation, ion oxoni, cation axyl ... trong môi trường axit mạnh. Ngoài các thí dụ nêu ở mục 7.5.3 ta hãy xem sự hình thành một ion oxoni đặc biệt sau :

$$(H_3C)_3COOH + H^+ \longrightarrow (H_3C)_3COO^+H_2 \xrightarrow[-H_3O^+]{+H^+} (H_3C)_2C=\overset{+}{O}-CH_3$$

Phản ứng của anlyl clorua trong sản xuất glixerol được giải thích như sau :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$$

$$H\ddot{O}Cl + H^+ \rightleftharpoons H-\overset{+}{O}(H)-Cl \rightleftharpoons H_2O + Cl^+$$

$$Cl^+ + H_2C=CH-CH_2Cl \longrightarrow H_2C(Cl)-\overset{+}{C}H-CH_2(Cl)$$

$$H_2C(Cl)-\overset{+}{C}H-CH_2(Cl) \xrightarrow[-H^+]{+H_2O} H_2C(Cl)-CH(OH)-CH_2(Cl)$$

– Tương tác axit – bazơ Liuyt cũng thường được sử dụng làm xúc tác cho nhiều phản ứng hữu cơ. Chẳng hạn, tác dụng của các axit Liuyt (loại thiếu hụt electron) như $FeX_3$, $AlX_3$ ... với các phân tử trung hoà đã tạo ra các tác nhân electrophin hoạt động mạnh. Các tác nhân electrophin này tấn công vào các hệ electron $\pi$ của nhân thơm. Nhờ vậy, mà thực hiện được các phản ứng halogen hoá, ankyl hoá có ý nghĩa quan trọng trong công nghiệp. Thí dụ : Phản ứng brom hoá benzen được thực hiện nhờ có xúc tác $FeBr_3$ như sau :

$$Br_2 + FeBr_3 \longrightarrow Br^+[FeBr_4]^-$$

$$Br^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5Br + H^+$$

$BF_3$ là một chất xúc tác mạnh đối với nhiều phản ứng hữu cơ. Nhưng vì ở nhiệt độ và áp suất thường, nó là chất khí (nhiệt độ sôi của $BF_3$ là $-100\ ^oC$) nên rất khó bảo quản và chuyên chở. Vì vậy, người ta cho nó tương tác với bazơ Liuyt $O(C_2H_5)_2$ tạo ra ra sản phẩm $F_3B \leftarrow O(C_2H_5)_2$ để việc chuyên chở và sử dụng được dễ dàng.

Từ các vấn đề nêu trên, ta thấy lí thuyết axit – bazơ có ý nghĩa lớn lao đối với lí thuyết Hoá học và công nghiệp Hoá học.

## BÀI TẬP

**7-1.** Thêm từ từ axit clohiđric vào nước nguyên chất ở 25°C đến pH của dung dịch bằng 4,0. Tính nồng độ $[H^+]$, $[OH^-]$ trong dung dịch.

*Đáp số* : $[H^+] = 10^{-4}$ mol/*l* ; $[OH^-] = 10^{-10}$ mol/*l*.

**7-2.** Tính $[H^+]$ và pH của dung dịch.

1) $HNO_3$ nồng độ 0,001 M.

2) KOH nồng độ 0,001 M.

3) $CH_3COOH$ nồng độ 0,001 M.

4) $NaCH_3COO$ nồng độ 0,001 M.

*Đáp số* : 1) $[H^+] = 1.10^{-3}$ mol/l ; pH = 3.

2) $[H^+] = 1.10^{-11}$ mol/l ; pH = 11.

3) $[H^+] = 2.10^{-4}$ mol/l ; pH = 3,7.

4) $[H^+] = 4.10^{-10}$ mol/l ; pH = 9,4.

**7-3.** Kẽm phản ứng với axit sunfuric có bọt khí bay lên khá mạnh. Nhưng khi cho thêm natri axetat vào hỗn hợp phản ứng thì bọt khí bay lên bị giảm hẳn đi.

Hãy giải thích các hiện tượng trên.

**7-4.** So sánh sự biến đổi lực axit của các dãy axit sau và giải thích :

1) $H_2O$, $H_2S$, $H_2Se$, $H_2Te$.

2) $H_4SiO_4$, $H_3PO_4$, $H_2PO_4$, $HClO_4$.

3) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

**7-5.** Dung dịch của $Na_3PO_4$ có môi trường kiềm mạnh. Còn dung dịch của $NaH_2PO_4$ lại có môi trường axit yếu.

Hãy giải thích các hiện tượng đó.

**7-6.** Viết phản ứng dung môi phân của muối $AlCl_3$ trong :

1) Trong nước.

2) Trong amoniac lỏng.

3) Trong NOCl lỏng.

**7-7.** Vẽ đường cong chuẩn độ :

1) 50 ml dung dịch HCl 1 N bằng dung dịch NaOH 1 N.

2) 50 ml dung dịch $CH_3COOH$ 1 N bằng dung dịch NaOH 1 N.

**7-8.** Hãy cho biết các chất dưới đây là axit hay bazơ trong amoniac lỏng :

HCl, $CH_3COOH$, $KNH_2$, $NH_4Cl$.

Viết phương trình phản ứng và giải thích.

**7-9.** Hãy chứng minh rằng định nghĩa axit, bazơ của Bronstet – Lauri là trường hợp riêng, nằm trong định nghĩa axit, bazơ theo thuyết về các hệ dung môi. Cho 5 thí dụ minh hoạ.

**7-10.** Tại sao :

1) $NH_3$ lại là bazơ Liuyt mạnh hơn nhiều so với $NF_3$ ?

2) $BF_3$ lại là axit Liuyt yếu hơn nhiều so với $BBr_3$ ?

**7-11.** Trong hai hợp chất ở các cặp hợp chất sau đây, hợp chất nào bền hơn. Vì sao?

1) $[PtI_4]^{2-}$ và $[PtF_4]^{2-}$ ?

2) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ và $[Co(PH_3)_6]^{3+}$ ?

3) $(C_2H_5)_3B : PCl_3$ và $(C_2H_5)_3B : P(CH_3)_3$ ?

4) $Br_3B : NCCH_3$ và $(C_2H_5)_3B : NCCH_3$ ?

# Chương 8

# PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

## 8.1. PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

### 8.1.1. SỐ OXI HOÁ VÀ PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

*a) Số oxi hoá*

Số oxi hoá, còn được gọi là bậc oxi hoá, mức oxi hoá hay trạng thái oxi hoá. Theo thuyết "điện hoá trị", trong tất cả các hợp chất hoá học chỉ tồn tại liên kết ion. Điện hoá trị có thể có giá trị dương và âm. Xuất phát từ đó đã hình thành nên khái niệm số oxi hoá.

*Số oxi hoá của một nguyên tố trong hợp chất là điện tích của nguyên tử nguyên tố đó trong phân tử của hợp chất với giả thiết rằng các liên kết trong phân tử đều là liên kết ion.* Như vậy, người ta đã gán một cách quy ước cặp electron liên kết của hai nguyên tử được chuyển hẳn sang nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn hơn. Khi đó, số oxi hoá có thể là số dương, số không hoặc số âm, được kí hiệu bằng chữ số Ả rập và viết dấu (+) hoặc (–) phía trước chữ số.

Theo quy ước, đối với các nguyên tố ở trạng thái tự do thì số oxi hoá của chúng bằng số không. Thí dụ : trong kim loại natri, canxi, kẽm, số oxi hoá của Na, Ca, Zn bằng không và trong khí oxi hoặc khí ozon, số oxi hoá của O cũng bằng 0. Đối với các hợp chất ion được tạo thành từ các ion một nguyên tử thì số oxi hoá của nguyên tố bằng điện tích của ion đó. Thí dụ, trong hợp chất NaCl, số oxi hoá Na bằng +1 và của Cl bằng –1. Đối với các hợp chất cộng hoá trị có cấu tạo đã biết, khi giả thiết rằng các liên kết cộng hoá trị phân cực chuyển thành liên kết ion thì số oxi hoá của nguyên tố bằng điện tích của nguyên tử. Thí dụ, trong $H_2O$, số oxi hoá của hiđro là +1, của oxi là –2, còn trong $OF_2$, số oxi hoá của flo là –1 và của oxi là +2.

Nhưng trong đa số các trường hợp phức tạp, không áp dụng quy tắc gán các cặp electron mà áp dụng quy tắc sau : Tổng đại số các số oxi hoá của các nguyên tố trong một tiểu phân (phân tử hoặc ion phức tạp) bằng điện tích của tiểu phân và trong hầu hết các tiểu phân, khi oxi liên kết với nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn thì số oxi hoá của oxi bằng –2, khi hiđro liên kết với nguyên tử có độ âm điện lớn hơn thì số oxi hoá của hiđro bằng +1.

*Thí dụ 1 :* Xác định số oxi hoá của S (kí hiệu là x) trong hợp chất $H_2SO_4$ :

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0 \text{ suy ra } x = +6$$

*Thí dụ 2 :* Xác định số oxi hoá của Cr (kí hiệu là x) trong ion $Cr_2O_7^{2-}$.

$$2x + 7.(-2) = -2, \text{ suy ra } x = +6.$$

Đối với các tiểu phân có chứa nhiều nguyên tử của cùng một nguyên tố nhưng ở trạng thái oxi hoá khác nhau, để xác định số oxi hoá của nguyên tố không áp dụng được quy tắc trên (vì áp dụng quy tắc trên chỉ xác định được số oxi hoá trung bình của nguyên tố) mà phải dựa vào công thức cấu tạo của tiểu phân.

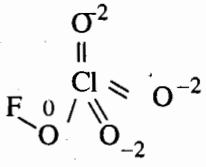
*Thí dụ 1 :* Xác định số oxi hoá của S trong axit thiosunfuric $H_2S_2O_3$.

Axit thiosunfuric có cấu tạo phân tử tương tự như axit sunfuric, nhưng có hai công thức :

a) b)

Trong công thức (a) nguyên tử S trung tâm có số oxi hoá +4, nguyên tử S còn lại có số oxi hoá là 0. Trong công thức (b) nguyên tử S trung tâm có số oxi hoá bằng +5, còn nguyên tử S còn lại có số oxi hoá là –1.

*Thí dụ 2 :* Xác định số oxi hoá của oxi trong hợp chất $FClO_4$.




Phân tử $FClO_4$ có công thức cấu tạo như hình bên. Ở đây một nguyên tử O vừa liên kết với F là nguyên tử có độ âm điện lớn hơn, vừa liên kết với Cl là nguyên tử có độ âm điện nhỏ hơn nên có số oxi hoá bằng không. Ba nguyên tử oxi còn lại chỉ liên kết với nguyên tử clo nên có số oxi hoá bằng –2.

Cũng cần chú ý rằng, khái niệm số oxi hoá được sinh ra từ luận điểm về thuyết điện hoá trị, do đó, nó chỉ là sự tiếp cận cấu tạo hoá học một cách hình thức. Trong cách tiếp cận đó, tất cả liên kết trong hợp chất hoá học đều được coi là liên kết ion thuần tuý, mặc dù điều đó là không đúng ngay cả đối với các hợp chất ion nhất như clorua của kim loại kiềm được tạo ra từ các nguyên tử có độ âm điện khác nhau nhiều nhất. Ngoài ra, công thức tỉ lượng thực tế chỉ phản ảnh tỉ lệ mol của các nguyên tử trong hợp chất và chỉ là một đơn vị cấu tạo mà từ đó tạo thành hợp chất đã cho. Thí dụ, để xác định số oxi hoá của nguyên tử của các nguyên tố trong thành phần của NaCl, người ta coi công thức tỉ lượng NaCl là một đơn vị cấu tạo mà từ đó tạo thành hợp chất tinh thể natri clorua.

Đối với các halogenua của kim loại kiềm, sự sai lệch giữa giá trị điện tích hiệu dụng được tính toán một cách hình thức theo quy tắc xác định số oxi hoá với điện tích thực trên các nguyên tử của hợp chất tinh thể là rất nhỏ. Nhưng đối với các hợp chất phức tạp hơn thì sự sai lệch đó thường lớn đến mức mà số oxi hoá đối với chúng trở thành một đại lượng

hoàn toàn có tính chất hình thức. Thí dụ, khi đề nghị oxi có số oxi hoá bằng –2 thì chúng ta sẽ nhận được số oxi hoá = + 6 đối với nguyên tử crom trong cromat, đicromat, số oxi hoá bằng +7 đối với nguyên tử clo trong axit pecloric và muối peclorat v.v..

Thế nhưng, hiện nay người ta đã thiết lập chắc chắn rằng các liên kết crom – oxi hoặc clo – oxi trong các hợp chất kể trên và cả trong các oxoanion tương tự khác chủ yếu là liên kết cộng hoá trị phức tạp, bao gồm sự tạo thành liên kết σ và liên kết π không định vị. Điện tích dương hiệu dụng trên nguyên tử của nguyên tố tạo ra oxoanion trong các hợp chất như thế không bao giờ vượt quá giá trị 2+.

Các ion crom và clo với điện tích 6+ và 7+ tương ứng có thể điều chế được bằng thực nghiệm nhưng không phải bằng phương pháp hoá học mà bằng phương pháp vật lí kích thích các nguyên tử. Nhưng rõ ràng là các cation điện tích cao được tạo ra bằng các phương pháp vật lí trong trường năng lượng cao không tồn tại trong các môi trường hoá học bình thường trong thời gian đáng kể.

Như vậy, khái niệm "số oxi hoá" cũng như khái niệm điện hoá trị trước đây chỉ có tính chất hình thức, không đặc trưng cho trạng thái thực của nguyên tử trong hợp chất. Nhưng dù sao khái niệm số oxi hoá vẫn có những ý nghĩa thực tế nhất định.

Dựa vào sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố trong các chất tham gia phản ứng có thể phân các phản ứng hoá học thành hai loại : Phản ứng trong đó không có sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố, người ta thường gọi loại phản ứng này là **phản ứng trao đổi** ; Phản ứng trong đó có sự thay đổi số oxi hoá của một số nguyên tố, loại phản ứng này được gọi là **phản ứng oxi hoá - khử**.

Khái niệm số oxi hoá của các nguyên tố thích hợp cho sự phân loại các chất. Chẳng hạn như các hợp chất $HPO_3$, $H_3PO_4$ và $H_4P_2O_7$ tuy có công thức phân tử khác nhau nhưng chúng cùng có số oxi hoá của phot pho bằng +5 nên được xếp vào cùng một loại, khác với loại hợp chất $HPO_2$, $H_3PO_3$ và $H_4P_2O_5$ trong đó cùng có số oxi hoá của phot pho bằng +3 và lại khác với loại hợp chất $H_3PO_2$ trong đó photpho có số oxi hoá bằng +1.

Một ý nghĩa vô cùng quan trọng khác của khái niệm số oxi hoá là nó được dùng làm cơ sở để viết định nghĩa phản ứng oxi hoá – khử và để viết phương trình phản ứng oxi hoá - khử theo phương pháp cân bằng số oxi hoá và phương pháp ion - electron.

*b) Phản ứng oxi hoá-khử*

*Phản ứng hoá học trong đó số oxi hoá của các nguyên tố bị thay đổi, được gọi là phản ứng oxi hoá - khử.*

Thí dụ : $\overset{0}{Fe} + \overset{2+}{Cu}SO_4 \longrightarrow \overset{+2}{Fe}SO_4 + \overset{0}{Cu}$ (a)

$$2\overset{+7}{Mn}O_4^- + 10\overset{-1}{Cl}^- + 16H^+ \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn}^{2+} + 5\overset{0}{Cl}_2 + 8H_2O \qquad (b)$$

Phản ứng oxi hoá - khử nào cũng gồm hai quá trình : **quá trình oxi hoá (sự oxi hoá)** và **quá trình khử (sự khử)**.

Đối với phản ứng (a) :

Quá trình oxi hoá là : $\overset{0}{Fe} - 2e \longrightarrow \overset{+2}{Fe}^{2+}$ : số oxi hoá tăng

Quá trình khử là : $\overset{+2}{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \overset{0}{Cu}$ : số oxi hoá giảm

Phản ứng tổng cộng là : $\overset{0}{Fe} + \overset{+2}{Cu}^{2+} \longrightarrow \overset{+2}{Fe}^{2+} + \overset{0}{Cu}$

Trong phản ứng, Fe tăng số oxi hoá, được gọi là **chất khử**, $\overset{2+}{Cu}$ giảm số oxi hoá, được gọi là **chất oxi hoá**.

Đối với phản ứng (b) :

Quá trình oxi hoá là : $10\overset{-1}{Cl}^- - 10e \longrightarrow 5\overset{0}{Cl}_2$ : số oxi hoá tăng

Quá trình khử là : $\overset{+7}{Mn}O_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow \overset{+2}{Mn}^{2+} + 4H_2O$ : số oxi hoá giảm

Phản ứng tổng cộng : $10\overset{-1}{Cl}^- + 2\overset{+7}{Mn}O_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5\overset{0}{Cl}_2 + 2\overset{+2}{Mn}^{2+} + 8H_2O$

Trong phản ứng này, $Cl^-$ tăng số oxi hoá, được gọi là chất khử ; ở $\overset{+7}{Mn}O_4^-$ có chứa $\overset{+7}{Mn}$ giảm số oxi hoá nên được gọi là chất oxi hoá.

Từ sự phân tích ở trên có thể đưa ra các định nghĩa tổng quát như sau :

*Chất mà trong thành phần của nó có nguyên tố tăng số oxi hoá được gọi là chất khử.*

*Quá trình oxi hoá (hay sự oxi hoá) một chất là quá trình làm tăng số oxi hoá của nguyên tố ở trong thành phần của chất đó.*

*Chất mà trong thành phần của nó có nguyên tố giảm số oxi hoá được gọi là chất oxi hoá.*

*Quá trình khử (hay sự khử) một chất là quá trình làm giảm số oxi hoá của nguyên tố ở trong thành phần của chất đó.*

Trong mỗi phản ứng, quá trình oxi hoá và quá trình khử được gọi là hai **nửa phản ứng**. Như trên đã thấy, khi cộng hai nửa phản ứng ta sẽ được phản ứng oxi hoá - khử hoàn chỉnh.

Ở quá trình khử, chất oxi hoá bị khử chuyển thành chất khử. Ở quá trình oxi hoá, chất khử bị oxi hoá chuyển thành chất oxi hoá. Chất oxi hoá và chất khử của cùng một quá trình hợp thành một **cặp oxi hoá - khử** hay một hệ oxi hoá - khử (và kí hiệu là Ox/Kh). Trong một phản ứng oxi hoá- khử, phải có ít nhất là hai cặp oxi hoá - khử.

*Thí dụ :* Trong phản ứng (a) có hai cặp oxi hoá - khử là $Cu^{2+}/Cu$ và $Fe^{2+}/Fe$. Trong phản ứng (b) cũng có hai cặp oxi hoá - khử là $MnO_4^-/Mn^{2+}$ và $Cl_2/Cl^-$.

Nếu dạng oxi hoá Ox1 của cặp $(Ox/Kh)_1$ oxi hoá dạng Kh2 của cặp $(Ox/Kh)_2$, người ta viết phương trình phản ứng oxi hoá - khử dạng tổng quát như sau :

$$n_1Ox1 + n_2Kh2 \rightleftharpoons n_1Kh1 + n_2Ox2.$$

Người ta đã chứng tỏ rằng : trong phản ứng oxi hoá - khử, sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố xảy ra hoặc do sự chuyển các electron hoặc do sự chuyển các nguyên tử từ tiểu phân này đến tiểu phân khác.

## 8.1.2. PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ THEO CƠ CHẾ CHUYỂN ELECTRON

Để làm thí dụ cho phản ứng oxi hoá - khử, trong đó sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố xảy ra do sự chuyển các electron từ tiểu phân này đến tiểu phân khác, ta xét một số phản ứng sau :

*Thí dụ 1 :* $CuSO_{4\,(aq)} + Zn_{(r)} \longrightarrow Cu_{(r)} + ZnSO_{4\,(aq)}$

Ở phản ứng này, các nguyên tử kẽm đã chuyển electron sang ion $Cu^{2+}$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(r)} \xrightarrow{\downarrow\ 2e} Cu_{(r)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

Đồng giảm số oxi hoá, còn kẽm tăng số oxi hoá : $Cu^{+2} \xrightarrow{+2e} Cu^{0}$ ; $Zn^{0} \xrightarrow{-2e} Zn^{+2}$

*Thí dụ 2:* $2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t^o} 2FeCl_3$

Ở phản ứng này các nguyên tử sắt đã chuyển electron sang cho các nguyên tử clo :

$$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{\downarrow\ 2\times3e} 2FeCl_3$$

Sắt đã tăng số oxi hoá còn clo giảm số oxi hoá : $Fe^{0} \xrightarrow{-3e} Fe^{+3}$ ; $Cl^{0} \xrightarrow{+e} Cl^{-1}$

*Thí dụ 3* :* Trường hợp phức tạp hơn của sự chuyển electron là quá trình mà ở đó xảy ra sự thay đổi trong cầu phối trí của các trung tâm oxi hoá - khử, chẳng hạn, sự khử $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ bằng $Cr^{2+}_{(aq)}$ :

$$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}_{(aq)} + [Cr(OH_2)_6]^{2+}_{(aq)} + 5H_3O^{+}_{(aq)} \longrightarrow [Co(OH_2)_6]^{2+}_{(aq)} + [CrCl(OH_2)_5]^{2+}_{aq} + 5NH^{+}_{4(aq)} \quad (a)$$

Vì tất cả các phức chất của Cr(III), kể cả $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ và $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$ đều trơ đối với sự thế, cho nên dựa trên sự tạo thành định lượng $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$ có thể cho rằng sự chuyển electron từ $Cr^{II} \rightarrow Co^{(III)}$ và sự chuyển ion clorua từ Co sang Cr là những quá trình liên quan với nhau và quá trình này sẽ không xảy ra được nếu không có quá trình kia, nghĩa là quá trình chuyển $Cl^-$ phải kèm theo sự khử đến phức Co (II) do quá trình chuyển electron từ Cr (II) đến Co (III). Tốc độ chuyển $Cl^-$ là chậm vì Co (II) liên kết với $Cl^-$ yếu hơn so với Co(III).

Để giải thích những vấn đề đó, người ta giả thiết phản ứng trên xảy ra theo cơ chế (b) có sự tạo thành sản phẩm trung gian với cầu nối clo như sau :

$$[\overset{II}{Cr}(OH_2)_6]^{2+} + [\overset{III}{Co}(NH_3)_5Cl]^{2+} \longrightarrow [(H_2O)_5\overset{II}{Cr}Cl\overset{III}{Co}(NH_3)_5]^{4+}$$

$$\uparrow\downarrow \text{Chuyển electron} \qquad b)$$

$$[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+} + [Co(NH_3)_5(OH_2)]^{2+} \longleftarrow [(H_2O)_5\overset{III}{Cr}Cl\overset{II}{Co}(NH_3)_5]^{4+}$$

$$\downarrow H_3O^{+}$$

$$[Co(OH_2)_6]^{2+} + 5NH^{+}_4$$

Tốc độ của phản ứng (a) giảm xuống khi thay đổi X theo trật tự sau :

$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Trật tự này là hợp lí, nếu thừa nhận rằng khả năng "dẫn" electron từ Cr(II) đến Co(III) được xác định bởi độ phân cực của cầu nối X.

### 8.1.3. *PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ THEO CƠ CHẾ CHUYỂN NGUYÊN TỬ

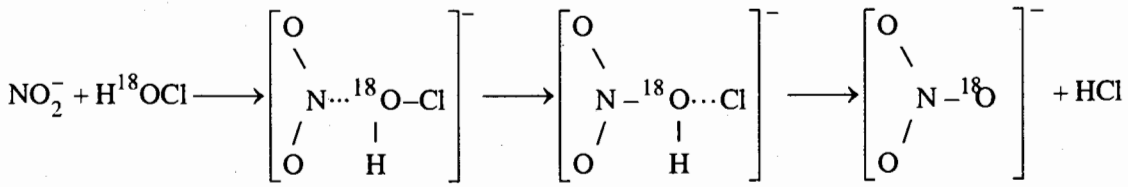
Phản ứng oxi hoá - khử theo cơ chế chuyển electron tuy rất quen thuộc nhưng lại không phải là phổ biến. Có thể nói, đa số phản ứng oxi hoá - khử (trong đó có phản ứng oxi hoá - khử của hàng chục triệu hợp chất hữu cơ) xảy ra theo cơ chế chuyển nguyên tử.

Để làm thí dụ cho phản ứng oxi hoá - khử, trong đó sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố xảy ra do sự chuyển các nguyên tử từ tiểu phân này đến tiểu phân khác, ta hãy xem xét một vài thí dụ sau :

*Thí dụ 1:* Phản ứng oxi hoá - khử với HOCl

$$NO^-_{2(aq)} + HOCl_{(aq)} \longrightarrow NO^-_{3(aq)} + HCl_{(aq)}$$

Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng khi dùng $NO_2^-$ không chứa oxi nặng, còn axit hipoclorơ chứa nguyên tử oxi nặng, $HCl^{18}O$, thì sau phản ứng, ion nitrat thu được có chứa oxi nặng. Điều đó cho phép viết cơ chế phản ứng như sau :



$$NO_2^- + H^{18}OCl \longrightarrow H^+ + NO_2^{18}O^- + Cl^-$$

Ở sơ đồ phản ứng trên, thoạt đầu nguyên tử N tích điện dương ở $NO_2^-$ lại gần nguyên tử $^{18}O$ tích điện âm của $H^{18}OCl$ tạo thành trạng thái chuyển tiếp thứ nhất, ở đó liên kết giữa N và O đang được hình thành. Tiếp đến trạng thái chuyển tiếp thứ hai, ở đó liên kết O với Cl đang bị yếu đi. Cuối cùng liên kết O–Cl bị phân cắt, $Cl^-$ tách ra cùng với $H^+$.

Kết quả của phản ứng là nguyên tử $^{18}O$ của phân tử HOCl đã chuyển sang ion $NO_2^-$ làm cho số oxi hoá của nitơ tăng lên 2 đơn vị và hình thành ion $NO_3^-$, còn số oxi hoá của clo giảm xuống 2 đơn vị.

$$\overset{+3}{N} \longrightarrow \overset{+5}{N} \quad ; \quad \overset{+1}{Cl} \longrightarrow \overset{-1}{Cl}$$

Trong phản ứng này, HOCl đóng vai trò chất oxi hoá, còn ion $NO_2^-$ đóng vai trò chất khử. Sự biến đổi ion $NO_2^-$ thành ion $NO_3^-$ được xem là sự oxi hoá nguyên tử $\overset{+3}{N}$ (là nguyên tử của nguyên tố tạo ra oxoanion), nghĩa là tương ứng với sự mất 2 electron của $\overset{+3}{N}$. Nhưng như trên đã thấy, sự oxi hoá xảy ra không liên quan với sự mất electron do electron chuyển từ chất khử đến chất oxi hoá mà chỉ là do kết quả của sự chuyển nguyên tử oxi từ phân tử axit hipoclorơ đến ion nitrit.

Phản ứng oxi hoá sunfit bởi $ClO^-$ cũng xảy ra do chuyển nguyên tử oxi :

$$ClO^- + SO_3^{2-} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$$

Thế nhưng sự oxi hoá sunfit bằng HOCl lại xảy ra theo cơ chế hoàn toàn khác, cơ chế chuyển nguyên tử Cl :

$$HOCl + SO_3^{2-} \longrightarrow HO^- + ClSO_3^-$$

$$ClSO_3^- + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + Cl^- + 2H^+$$

Ion clorosunfat đã được xác nhận như là sản phẩm trung gian của phản ứng này.

*Thí dụ 2 :* Phản ứng oxi hoá - khử với các oxoanion như $NO_2^-$, $SO_4^{2-}$, $OCl^-$, $BrO_3^-$.... Phần lớn các phản ứng này bao gồm sự chuyển một vài nguyên tử oxi liên kết với các oxoanion từ nguyên tử này tới nguyên tử khác. Trong oxoanion, các nguyên tử oxi liên kết với nguyên tử trung tâm rất mật thiết vì thế sự chuyển trực tiếp kiểu dưới đây xảy ra rất chậm chạp :

$$NO_2^- + OCl^- \longrightarrow NO_3^- + Cl^-$$

$$ClO_3^- + I^- \longrightarrow ClO_2^- + OI^-$$

Những phản ứng chuyển như thế thường được xúc tác bởi axit. Khi một hoặc hai proton tấn công vào nguyên tử oxi phối trí trong oxoanion, điện tích âm của ion oxit bị mất từng phần và khi đó ion $OH^-$ hoặc phân tử nước dễ dàng tách ra khỏi nguyên tử trung tâm của oxoanion. Hãy xem phản ứng của ion clorat với ion clorua, bromua hoặc iođua ($X^-$).

$$ClO_3^- + 6X^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3X_2 + 3H_2O$$

Tốc độ của phản ứng này tuân theo biểu thức sau :

$$v = k.\, C_{ClO_3^-}.C_{X^-}.C_{H^+}^2$$

Do vậy cơ chế phản ứng hợp lí là như sau :

$$2H^+ + ClO_3^- \rightleftharpoons H_2OClO_2^+ \left(H-\overset{+}{\underset{|}{\underset{H}{O}}}-ClO_2\right) \quad \text{(nhanh)}$$

$$X^- + H_2OClO_2^+ \rightarrow XClO_2 + H_2O \quad \text{(chậm)}$$

$$XClO_2 + X^- \rightarrow X_2 + ClO_2^- \quad \text{(nhanh)}$$

Tiếp theo $ClO_2^-$ sẽ bị khử đến $Cl^-$ bằng một chuỗi phản ứng nhanh.

Trong phản ứng của $ClO_3^-$ với $Cl^-$, nếu tiểu phân trung gian $ClClO_2$ đạt tới nồng độ cao bằng cách cho dung dịch đặc của $ClO_3^-$ tác dụng với HCl đặc, thì lại xảy ra một phản ứng khác, mà trong đó hai phân tử $ClClO_2$ tương tác với nhau tạo thành clo và clođioxit :

$$O_2ClCl + ClClO_2 \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2$$

Cơ chế này phù hợp với thực nghiệm dùng đồng vị Cl. Khi $\overset{*}{Cl}O_3^-$ đánh dấu và HCl không đánh dấu tương tác với nhau thì tất cả $\overset{*}{Cl}$ đánh dấu đều ở sản phẩm $\overset{*}{Cl}O_2$ chứ không ở $Cl_2$.

Mặc dù bằng chứng về các tiểu phân $ClXO_2$, $BrXO_2$ và $IXO_2$ trong phản ứng của $XO_3^-$ với $X^-$ là hoàn toàn suy diễn, nhưng các hợp chất $FClO_2$, $FBrO_2$ và $FIO_2$ thì đã được điều chế và cô lập được nhờ các phản ứng sau :

$$12KClO_3 + 20BrF_3 \rightarrow 12KBrF_4 + 4Br_2 + 6O_2 + 12FClO_2$$

$$BrF_5 + 2Br_2 + 10O_3 \rightarrow 5FBrO_2 + 10O_2$$

$$2I_2O_5 + 2F_2 \xrightarrow{HF} 4FIO_2 + O_2$$

Có thể cho là tiểu phân trung gian $H_2OClO_2^+$ trong phản ứng của $ClO_3^-$ với $X^-$ tách đi phân tử $H_2O$ trước khi phản ứng với $X^-$, nhưng những dữ kiện động học lại không phù hợp với điều đó.

Mặc dù không phải tất cả cả các quá trình oxi hoá - khử đã được nghiên cứu kĩ về mặt cơ chế phản ứng, nhưng người ta cho rằng, sự tương ứng giữa số electron tiêu tốn ở các phản ứng điện hoá và sự thay đổi giá trị hình thức của số oxi hoá trong nhiều trường hợp có thể được giải thích một cách dễ dàng bởi bản chất cộng hoá trị của các liên kết trong các ion tham gia vào quá trình oxi hoá - khử và bởi phản ứng chuyển các nguyên tử, chẳng hạn, chuyển các nguyên tử oxi.

Để minh hoạ ta xem xét quá trình oxi hoá ion clorat thành ion peclorat ở anot theo phương trình :

$$ClO_3^- + 2OH^- - 2e \rightarrow ClO_4^- + H_2O$$

Theo phương trình cứ thu được 1 mol peclorat thì đã có 2 mol electron chuyển đến anot và số oxi hoá của clo tăng lên 2 đơn vị từ $\overset{+5}{Cl}$ đến $\overset{+7}{Cl}$.

Phản ứng oxi hoá ion manganat thành ion pemanganat ở anot cũng xảy ra tương tự :

$$MnO_4^{2-} - e \longrightarrow MnO_4^-$$

Cứ thu được 1 mol pemanganat thì đã có 1 mol electron chuyển đến anot và số oxi hoá của mangan tăng lên 1 đơn vị từ $\overset{+6}{Mn} \rightarrow \overset{+7}{Mn}$.

Việc viết các phương trình phản ứng xảy ra trên điện cực như trên đã tạo ra một ấn tượng là để tăng số oxi hoá của clo từ $\overset{+5}{Cl}$ đến $\overset{+7}{Cl}$ cần loại khỏi $\overset{+5}{Cl}$ trong ion $ClO_3^-$ hai electron, còn để tăng số oxi hoá của mangan từ $\overset{+6}{Mn}$ đến $\overset{+7}{Mn}$ cần loại khỏi $\overset{+6}{Mn}$ (trong $MnO_4^{2-}$) một electron.

Đối với vô số các quá trình oxi hoá - khử tương tự khác xảy ra ở các điện cực đều có thể phân tích như trên.

Nhưng khi chú ý đến đặc tính cộng hoá trị của các liên kết X – O (ở đây X là Cl, Mn ...) trong các anion $ClO_3^-$, $MnO_4^{2-}$ và các ion tương tự thì cần phải nhất trí là trong các anion $ClO_3^-, MnO_4^{2-}, ClO_4^-, MnO_4^-$ v.v... sự mất các electron của các nguyên tử Cl, Mn ... là không xảy ra bởi vì liên kết ở các oxoanion đó là liên kết cộng hoá trị gồm cả liên kết δ và liên kết π tức là ở các tiểu phân đó có một hệ electron chung cho tất cả các nguyên tử.

Nếu như sự thay đổi số oxi hoá của clo từ $\overset{+5}{Cl}$ đến $\overset{+7}{Cl}$ không phải do sự mất 2e của $\overset{+5}{Cl}$ trong $ClO_3^-$ thì sự chuyển 2 electron từ dung dịch đến anot trong phản ứng oxi hoá clorat thành peclorat ở anot :

$$ClO_3^- + 2OH^- - 2e \rightarrow ClO_4^- + H_2O$$

thực chất xảy ra như thế nào ?

Như trên đã thấy, trong nhiều quá trình oxi hoá - khử, nếu tính đến sự chuyển nguyên tử thường xảy ra hơn là sự chuyển electron thì hiển nhiên quá trình biến $ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$ là do sự thâm nhập của nguyên tử oxi trung hoà vào cầu phối trí của nguyên tử clo trong ion $ClO_3^-$. Quá trình này xảy ra sau sự chuyển electron từ oxi của $OH^-$ (hoặc của $H_2O$) đến anot giải phóng ra nguyên tử oxi trung hoà :

$$OH^- - 2e \rightarrow [O] + H^+$$

Chính nguyên tử oxi này đã phối trí với nguyên tử clo trong ion $ClO_3^-$ để tạo thành ion $ClO_4^-$. Sự chuyển nguyên tử oxi từ ion $OH^-$ (hoặc từ nước) đến ion clorat đã biến đổi ion clorat thành ion peclorat và làm tăng số oxi hoá của clo lên 2 đơn vị.

Người ta nhận thấy rằng : Đối với các phản ứng oxi hoá - khử oxoanion, tốc độ phản ứng thay đổi mạnh theo số oxi hoá của nguyên tử trung tâm trong oxoanion : Số oxi hoá của nguyên tử trung tâm càng thấp thì tốc độ phản ứng càng cao.

Thí dụ, tốc độ phản ứng tăng theo dãy các oxoanion của clo như sau :

$$\overset{+7}{Cl}O_4^- < \overset{+5}{Cl}O_3^- < \overset{+3}{Cl}O_2^- < \overset{+1}{Cl}O^-$$

Tốc độ phản ứng tăng theo trật tự sau :

$$\overset{+7}{Cl}O_4^- < \overset{+6}{S}O_4^{2-} < H\overset{+5}{P}O_4^{2-} < H_2\overset{+4}{Si}O_4^{2-}$$

Bán kính của nguyên tử trung tâm cũng gây ảnh hưởng quan trọng : Nguyên tử trung tâm có bán kính càng lớn, tốc độ phản ứng càng cao.

Thí dụ, tốc độ phản ứng tăng dần theo dãy :

$$ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$$

Phản ứng của ion iođat là nhanh nhất và cân bằng được thiết lập nhanh đủ cho việc chuẩn độ.

### 8.1.4. CÂN BẰNG PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Có nhiều phương pháp cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá - khử. Ở đây ta áp dụng hai phương pháp phổ biến :

– Phương pháp cân bằng số oxi hoá.

– Phương pháp ion – electron.

*a) Phương pháp cân bằng số oxi hoá*

Phương pháp này dựa vào quy luật là trong phản ứng hoá học, nếu nguyên tố này tăng số oxi hoá thì nguyên tố khác giảm số oxi hoá. Tổng đại số các độ biến thiên số oxi hoá trong một phản ứng luôn bằng 0. Do đó tìm được hệ số cho chất oxi hoá và chất khử (gọi là hệ số cơ bản). Tiếp theo cân bằng số nguyên tử ở hai vế sẽ tìm được đầy đủ các hệ số.

Thí dụ, cân bằng phương trình phản ứng sau : $\overset{0}{Al} + \overset{0}{S} \longrightarrow \overset{+3\ -2}{Al_2S_3}$

Trong phản ứng này, độ biến thiên số oxi hoá của nhôm là 3 đơn vị :

$$\overset{0}{Al} \longrightarrow \overset{+3}{Al} \quad (3 - 0 = 3)$$

Còn độ biến thiên số oxi hoá của lưu huỳnh là 2 đơn vị :

$$\overset{0}{S} \longrightarrow \overset{-2}{S} \quad (-2 - 0 = -2)$$

Bội số chung của độ biến thiên số oxi hoá là 2.3 = 6. Vậy ra tìm được hệ số cơ bản như sau :

$$\begin{array}{r|l} 2 & \overset{0}{Al} \longrightarrow \overset{+3}{Al} \\ 3 & \overset{0}{S} \longrightarrow \overset{-2}{S} \end{array}$$

$$2\ \overset{0}{Al} + 3\overset{0}{S} \longrightarrow 2\overset{+3}{Al} + 3\overset{-2}{S}$$

Cuối cùng là điền hệ số tìm được vào phương trình phản ứng và cân bằng số nguyên tử ở hai vế :

$$2Al + 3S \longrightarrow Al_2S_3$$

Nếu dùng phương pháp thăng bằng electron để cân bằng phương trình phản ứng trên ta làm theo sơ đồ sau :

$$\begin{array}{r|l} 2 & Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e \\ 3 & S + 2e \longrightarrow S^{2-} \end{array}$$

$$2Al + 3S \longrightarrow 2Al^{3+} + 3S^{2-}$$

Kết quả cũng giống như phương pháp thăng bằng số oxi hoá, tuy nhiên sơ đồ trên ấn tượng là Al nhường ra 3e, còn S nhận 2e. Trong trường hợp này, ấn tượng đó là phù hợp với cơ chế chuyển electron của phản ứng.

Bây giờ ta tiến hành cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá - khử phức tạp hơn :

$$\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + \overset{+2}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O \qquad (a)$$

Trong phản ứng chỉ có mangan và sắt thay đổi số oxi hoá. Độ biến thiên số oxi hoá của mangan là 5 đơn vị. Độ biến thiên số oxi hoá của sắt là 1 đơn vị. Bội số chung cho độ biến thiên số oxi hoá của chúng là 5, do đó hệ số của $KMnO_4$ là 5 : 5 =1, hệ số của $FeSO_4$ là 5:1 = 5 :

$$\begin{array}{l|l} 1 & \overset{+7}{Mn} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} \\ 5 & \overset{+2}{Fe} \longrightarrow \overset{+3}{Fe} \end{array}$$

Ở phản ứng trên ta thấy, mangan giảm số oxi hoá, còn sắt tăng số oxi hoá. Do đó, $KMnO_4$ là chất oxi hoá, cứ 1 mol nguyên tử Mn(VII) thay đổi số oxi hoá đòi hỏi 5 mol Fe(II), do đó viết được phương trình :

$$\overset{+7}{Mn} + 5\overset{+2}{Fe} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} + 5\overset{+3}{Fe}$$

Như vậy, các hệ số chính của phương trình (tức là các hệ số của chất oxi hoá và chất khử) là 1 và 5. Nhưng cần phải chú ý rằng, $Fe_2(SO_4)_3$ chứa hai nguyên tử Fe (III), vì vậy, cần phải nhân đôi các hệ số cơ bản.

$$\begin{array}{|l|l|l} 2 & 1 & \overset{+7}{Mn} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} \\ 10 & 5 & \overset{+2}{Fe} \longrightarrow \overset{+3}{Fe} \end{array}$$

$$2\overset{+7}{Mn} + 10\overset{+2}{Fe} \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn} + 10\overset{+3}{Fe}$$

Điền hệ số tìm được vào phản ứng (a) ta được :

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O \quad (b)$$

Tiếp theo, tìm các hệ số còn lại bằng cách cân bằng các nguyên tử của các nguyên tố khác, ở đây là các nguyên tử K và S (chưa kể H và O) :

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O \quad (c)$$

Sau đó theo cân bằng các nguyên tử hiđro, ta xác định được số phân tử nước là 8 :

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O \quad (d)$$

Cuối cùng để kiểm tra các hệ số đã chọn, ta cân bằng số nguyên tử oxi.

Nếu dùng phương pháp thăng bằng electron ta phải viết :

$$\begin{array}{|l|l|l} 2 & 1 & Mn^{7+} + 5e \longrightarrow Mn^{2+} \\ 10 & 5 & Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e \end{array}$$

$$2Mn^{7+} + 10Fe^{2+} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+}$$

Viết như trên có thể gây ra ấn tượng là $Mn^{7+}$ sẽ mất đi 5e. Điều đó là không phù hợp với cơ chế thực của phản ứng vì các oxoanion như $MnO_4^-$ thường phản ứng theo cơ chế chuyển nguyên tử O chứ không theo cơ chế chuyển electron (xem mục 8.1.3)

Ta xem xét một vài thí dụ mà trong phản ứng oxi hoá - khử, chất tham gia vào phản ứng không chỉ đóng vai trò chất oxi hoá hoặc chất khử (thay đổi số oxi hoá) mà còn kết hợp với sản phẩm của phản ứng (số oxi hoá của các nguyên tố không bị thay đổi).

*Thí dụ 1 :*

$$4\overset{0}{Zn} + H\overset{+5}{N}O_3 + 9HNO_3 \longrightarrow 4\overset{+2}{Zn}(NO_3)_2 + \overset{-3}{N}H_4NO_3 + 3H_2O$$

$$\begin{array}{c|c|l} 4 & 8 & \overset{0}{Zn} \longrightarrow \overset{+2}{Zn} \\ 1 & 2 & \overset{+5}{N} \longrightarrow \overset{-3}{N} \end{array}$$

$$4\overset{0}{Zn} + \overset{+5}{N} \longrightarrow 4\overset{+2}{Zn} + \overset{-3}{N}$$

Như vậy, trong 10 phân tử axit nitric, chỉ có một phân tử làm nhiệm vụ oxi hoá kẽm, 9 phân tử còn lại kết hợp với các ion $Zn^{2+}$ và $NH_4^+$ được tạo ra do kết quả của phản ứng.

*Thí dụ 2*

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + 2H\overset{-1}{Cl} + 2HCl \longrightarrow \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

$$\begin{array}{c|c|l} 1 & 2 & \overset{+4}{Mn} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} \\ 1 & 2 & 2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{0}{Cl_2} \end{array}$$

$$\overset{+4}{Mn} + 2\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{+2}{Mn} + \overset{0}{Cl_2}$$

Trong phản ứng này, chỉ có hai phân tử axit clohiđric làm nhiệm vụ khử mangan (IV) đioxit, còn hai phân tử khác đóng vai trò môi trường.

*b) Phương pháp ion – electron*

Phương pháp này dựa trên việc lập những phương trình riêng của các quá trình khử và quá trình oxi hoá, sau đó cộng chúng lại ta được phương trình phản ứng oxi hoá - khử. Muốn vậy, cần lập sơ đồ ion của phản ứng theo quy tắc : viết các chất điện li mạnh dưới dạng ion, viết các chất không điện ki, điện li yếu, các chất khí hoặc chất kết tủa dưới dạng phân tử. Các ion không thay đổi trong quá trình phản ứng không được đưa vào sơ đồ ion.

Thí dụ, cân bằng phương trình phản ứng :

$$KMnO_4 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$$

Sơ đồ ion của phản ứng :

$$MnO_4^- + Cl^- + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O$$

Từ sơ đồ ta thấy, ion $Cl^-$ bị oxi hoá thành phân tử $Cl_2$, còn ion $MnO_4^-$ bị khử thành ion $Mn^{2+}$. Do đó, phương trình riêng của quá trình oxi hoá ion $Cl^-$ thành phân tử $Cl_2$ là :

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$$

Trong phương trình riêng của quá trình khử ion $MnO_4^-$ thành ion $Mn^{2+}$, để cân bằng số nguyên tử cần phải thêm các ion hiđro để liên kết với các nguyên tử oxi thành nước. Ngoài ra, để cân bằng điện tích, cần phải cộng với 5 electron vào vế trái của phương trình. Khi đó, phương trình riêng của quá trình khử ion $MnO_4^-$ sẽ là :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Khi tìm hệ số chính của phương trình phản ứng tổng cộng, cần phải nhân những phương trình riêng với các hệ số sao cho tổng số electron chất khử mất đi phải bằng tổng electron mà chất oxi hoá thu vào :

$$\begin{array}{l|l} 5 & 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e \\ 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$$

Cộng hai phương trình riêng lại, ta được phương trình tổng cộng :

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

Kiểm tra phương trình đã thiết lập, dựa theo sự cân bằng điện tích và số nguyên tử ở hai vế. Sau đó, cân bằng các nguyên tử không tham gia vào quá trình oxi hoá và quá trình khử như ion $K^+$, gốc axit clohiđric ta được.

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

Việc cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá - khử áp dụng phương pháp ion – electron ưu việt là không cần phải biết chính xác số oxi hoá của các nguyên tố, phản ánh đầy đủ hơn, rõ ràng hơn điều kiện xảy ra phản ứng oxi hoá – khử.

Tuy nhiên, phương pháp này bị hạn chế là chỉ áp dụng được cho các quá trình oxi hoá - khử các ion.

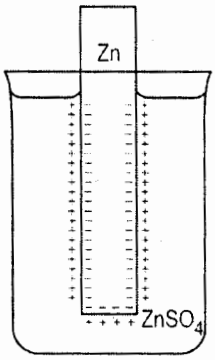
## 8.2. THẾ ĐIỆN CỰC

### 8.2.1. ĐIỆN CỰC VÀ THẾ ĐIỆN CỰC

*a) Điện cực kim loại*

Khi nhúng một thanh kim loại M, không phải kim loại trơ nhưng cũng không phản ứng mạnh với nước, vào trong dung dịch muối của nó, nghĩa là vào dung dịch chứa ion $M^{n+}$

(chính xác là ion hiđrat hoá $M^{n+}_{(aq)}$ ), thì giữa bề mặt kim loại và lớp dung dịch bao quanh kim loại phát sinh một lớp điện tích kép, dẫn tới một hiệu điện thế cân bằng. Thí dụ : Zn nhúng trong dung dịch $ZnSO_4$ (hình 8.1). Trị số của hiệu điện thế cân bằng phụ thuộc vào bản chất của kim loại, nhiệt độ và nồng độ (chính xác là hoạt độ) của ion $M^{n+}$ trong dung dịch. Hiệu điện thế này được biểu thị ra von và được gọi là **thế điện cực**.



**Hình 8.1.** Điện cực kẽm

Như vậy, **điện cực kim loại** gồm một thanh kim loại M nhúng trong dung dịch muối chứa ion $M^{n+}$của kim loại đó. Điện cực kim loại được kí hiệu là $M^{n+}/M$.

Phản ứng ở điện cực được viết như sau :

$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$$

Trong trường hợp điện cực kẽm ($Zn^{2+}/Zn$) (hình 8.1), phản ứng ở điện cực là :

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$$

*b) Điện cực phi kim*

Giống như sự hình thành điện cực kim loại, đối với những phi kim là chất rắn, có khả năng dẫn điện thì khi nhúng phi kim vào dung dịch chứa ion của nó ta sẽ được **điện cực phi kim** và hiệu điện thế cân bằng phát sinh giữa bề mặt phi kim và lớp dung dịch bao quanh phi kim được gọi là thế điện cực.

Điện cực phi kim được kí hiệu là $X/X^{n-}$ và phản ứng ở điện cực được viết như sau :

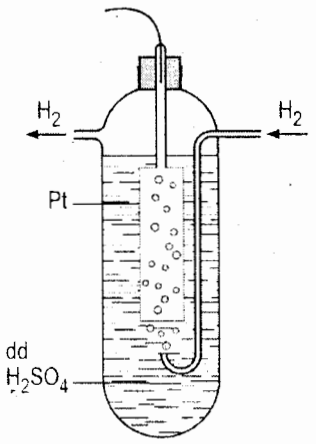
$$X + ne \rightleftharpoons X^{n-}$$

Thí dụ, điện cực selen được kí hiệu là $Se/Se^{2-}$ và phản ứng ở điện cực như sau :

$$Se + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$$

*c) Điện cực khí*

Một loại điện cực tương tự như hai điện cực trên, là điện cực khí. Điện cực khí thường gồm một thanh platin có phủ một lớp platin xốp (để tăng diện tích bề mặt điện cực và hấp phụ mạnh chất khí), được hấp phụ khí trên bề mặt và nhúng trong dung dịch chứa ion của chất khí đó.




**Hình 8.2**. Điện cực hiđro

Thí dụ **điện cực hiđro** (hình 8.2) gồm một thanh platin được phủ platin xốp, nhúng trong dung dịch $H_2SO_4$. Khí hiđro ở áp suất xác định đi vào bình và các bọt khí của nó bị hấp phụ bão hoà trên bề mặt thanh platin làm cho thanh platin giống như một thanh "hiđro rắn" nhúng trong dung dịch chứa ion $H^+$.

Điện cực hiđro được kí hiệu là $2H^+/H_2$, Pt và phản ứng ở điện cực như sau :

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

Khi áp suất của khí hiđro bằng 1 atm, nghĩa là bằng 101,3 kPa và nhiệt độ bằng 298 K, nồng độ (chính xác là hoạt độ) của ion $H^+$ trong dung dịch bằng 1 mol/l, ta được **điện cực hiđro chuẩn**. Thế của điện cực hiđro chuẩn được quy ước bằng không.

Nếu phi kim là chất khí như flo, clo, oxi ... thì các điện cực khí của chúng cũng có cấu tạo giống như điện cực hiđro. Thí dụ : Điện cực clo được kí hiệu là $Cl_2 / 2Cl^-$, Pt và phản ứng ở điện cực như sau :

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$$

Điện cực oxi được kí hiệu là $O_2/OH^-$, Pt và phản ứng ở điện cực như sau :

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$$

*d) Điện cực oxi hoá - khử*

Ở các loại điện cực kể trên, một dạng của cặp oxi hoá - khử ở trên điện cực, còn dạng kia thì ở trong dung dịch. Ở điện cực oxi hoá - khử, cả dạng khử và dạng oxi hoá của cặp oxi hoá - khử đều ở trong dung dịch. Chất làm điện cực là một chất trơ về mặt hoá học (thí dụ platin, vàng hay than chì) không tham gia vào phản ứng oxi hoá - khử ở điện cực nhưng có khả năng dẫn điện. Vì vậy, điện cực sẽ là nơi trao đổi electron giữa chất khử và chất oxi hoá.

Như vậy, **điện cực oxi hoá - khử** gồm một thanh kim loại trơ (Pt hoặc Au) hay thanh than chì nhúng trong dung dịch chứa cả dạng oxi hoá và dạng khử của cặp oxi hoá - khử. Hiệu điện thế cân bằng phát sinh giữa bề mặt điện cực trơ và lớp dung dịch bao quanh điện cực được gọi là thế điện cực oxi hoá - khử (thường gọi tắt là thế oxi hoá - khử hay thế điện cực). Trị số của thế oxi hoá - khử phụ thuộc vào khả năng nhận electron của dạng oxi hoá và khả năng nhường electron của dạng khử, nhiệt độ, nồng độ (chính xác là hoạt độ) của dạng oxi hoá và dạng khử ở trong dung dịch.

Điện cực oxi hoá - khử được kí hiệu là Ox, Kh / Pt. Phản ứng ở điện cực được viết như sau :

$$Ox + ne \rightleftharpoons Kh$$

Thí dụ, điện cực oxi hoá - khử có kí hiệu là : $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$/Pt gồm một thanh platin nhúng trong dung dịch chứa đồng thời cả hai ion $Fe^{2+}$ và $Fe^{3+}$, nghĩa là chứa cặp oxi hoá - khử $Fe^{3+}/Fe^{2+}$.

Phản ứng ở điện cực là :

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

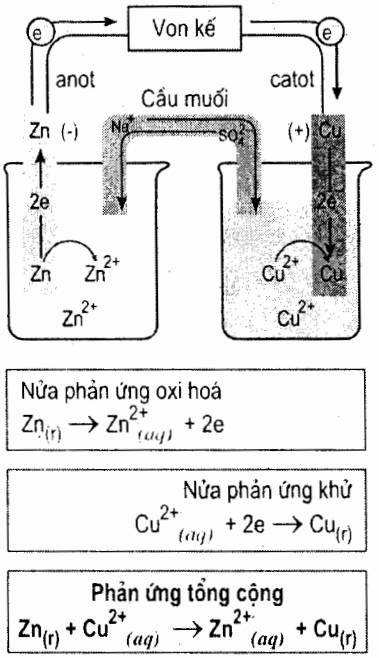
Đối với điện cực oxi hoá - khử kí hiệu là $MnO_4^-$,$H^+$, $Mn^{2+}$/Pt, thì phản ứng ở điện cực như sau :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

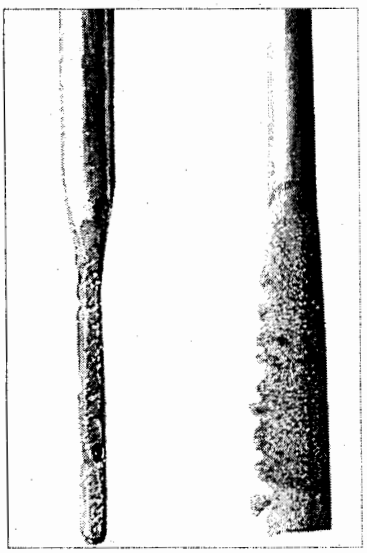
## 8.2.2. PIN GANVANI

*a) Cấu tạo hoạt động của pin Ganvani*

Ở hình 8.3a, điện cực Zn được ghép với điện cực Cu bởi một ống chữ U úp ngược đựng dung dịch chất điện li trơ (như $NH_4NO_3$, $KNO_3$, KCl, $Na_2SO_4$ ...) gọi là cầu muối, cầu muối này có tác dụng không để cho hai dung dịch ở hai điện cực hoà trộn vào nhau nhưng vẫn cho phép các ion dư đi từ điện cực này sang điện cực kia.




a)



b)

**Hình 8.3.** a) Pin Ganvani Zn - Cu ; b) Sau một thời gian làm việc điện cực Zn (bên trái ) bị "mòn" đi, điện cực Cu (bên phải) "lớn" lên.

Như đã biết, so với đồng, kẽm là kim loại dương điện hơn (hoạt động mạnh hơn) nên mật độ electron trên điện cực kẽm lớn hơn trên điện cực đồng. Do đó khi nối hai điện cực với nhau bằng một dây dẫn, các electron chạy theo mạch ngoài từ thanh kẽm sang thanh đồng. Khi dùng von kế thì thấy dòng điện chạy từ điện cực Cu sang điện cực Zn. Theo quy ước, điện cực Cu gọi là điện cực dương kí hiệu (+), điện cực Zn gọi là điện cực âm (–). Nếu thay von kế bằng một bóng đèn thì bóng đèn sẽ sáng. Rõ ràng là các phản ứng hoá học ở hai điện cực đã sản sinh ra dòng điện. Như vậy, ta đã tạo ra được một *nguồn điện hoá* được gọi là *pin Ganvani*, thường được gọi tắt là *pin*. Pin trình bày ở hình 8.3a là pin Ganvani đơn giản nhất được Daniel nghiên cứu từ những năm 1836 – 1840, vì vậy được gọi là pin Daniel.

Trong trường hợp chung, để chế tạo pin Ganvani, người ta ghép hai điện cực bất kì có giá trị thế điện cực khác nhau, còn cầu muối thì có thể thay thế bởi một màng xốp. Ta hãy xét chi tiết hoạt động của pin Daniel ở hình 8.â. Ở điện cực kẽm, kẽm kim loại bị hoà tan dần dần và di chuyển vào dung dịch, tức là xảy ra quá trình oxi hoá kim loại kẽm thành ion $Zn^{2+}$ :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$

$Zn^{2+}$ đi vào dung dịch, ở thanh Zn có dư electron, vì vậy, điện cực Zn là điện cực âm. Theo quy ước, ở điện cực nào xảy ra quá trình oxi hoá thì điện cực đó gọi là *anot*. Vậy ở đây, điện cực Zn là anot.

Ở điện cực đồng, các electron tương tác với các ion $Cu^{2+}_{(aq)}$ từ dung dịch $CuSO_4$ chạy đến, tạo ra Cu kim loại bám vào điện cực Cu (hình 8.3b), tức là xảy ra quá trình khử ion $Cu^{2+}_{(aq)}$ thành nguyên tử Cu :

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

Điện cực Cu mất electron nên trở thành điện cực dương. Theo quy ước, ở điện cực nào xảy ra quá trình khử thì điện cực đó được gọi là *catot*. Vậy ở đây, điện cực Cu là catot.

Tổng cộng, trong pin Daniel đã xảy ra phản ứng oxi hoá - khử sau :

$$Zn + Cu^{2+} \xrightarrow{\downarrow 2e} Zn^{2+} + Cu$$

Như vậy dòng điện sinh ra trong pin Daniel là nhờ phản ứng oxi hoá - khử tự diễn biến.

Người ta kí hiệu pin Ganvani bằng cách viết điện cực âm ở bên trái, điện cực dương ở bên phải. Thí dụ, pin Daniel được viết như sau :

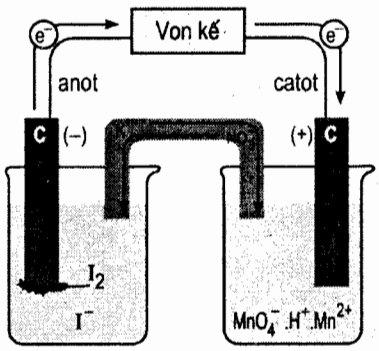
$$(-)\ Zn|ZnSO_4 \,||\, CuSO_4|Cu\ (+)$$

hay $(-)\ Zn|Zn^{2+}\ ||\ Cu^{2+}|Cu\ \ (+)$

Kí hiệu như trên có nghĩa là ở điện cực đồng, đồng kim loại tiếp xúc với dung dịch muối của đồng, ở điện cực kẽm, kẽm kim loại tiếp xúc với dung dịch muối của kẽm. Hai dung dịch đồng, kẽm tiếp xúc với nhau qua cầu muối kí hiệu bởi dấu (||)

Đối với những phản ứng oxi hoá - khử mà các chất tham gia phản ứng không thể làm điện cực được thì khi lập pin, người ta phải dùng điện cực trơ (như than chì hoặc Pt). Hình 8.4 trình bày sơ đồ của một pin Ganvani loại đó.

Ở pin trong hình 8.4, mỗi điện cực gồm một thanh than chì, được nhúng trong dung dịch chứa tất cả các chất tham gia vào các nửa phản ứng oxi hoá - khử. Cần chú ý rằng ở phía điện cực dương, trong dung dịch, ngoài $MnO_4^-$ và $Mn^{2+}$ còn có $H^+$, bởi vì ở đó, dạng oxi hoá không phải là $MnO_4^-$ mà là $MnO_4^-$ trong môi trường axit.



**Hình 8.4.** Pin Ganvani dùng điện cực trơ

Hai dung dịch được nối với nhau bằng một cầu muối đựng dung dịch $KNO_3$ . Khi nối hai điện cực bằng một von kế thì thấy có xuất hiện dòng điện. Nguyên nhân như sau : Ở phía anot, các ion $I^-$ bị oxi hoá thành $I_2$ :

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e$$

Các electron được giải phóng ra từ nửa phản ứng trên đi vào anot than chì, rồi chạy theo dây dẫn đến catot.

Ở phía catot, các ion $MnO_4^-$ thu nhận các electron và bị khử đến ion $Mn^{2+}$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Như vậy, trong pin đã xảy ra phản ứng oxi hoá - khử sau :

$$2\,MnO_4^- + 16H^+ + 10I^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$

Như vậy, về nguyên tắc cứ từ một phản ứng oxi hoá - khử bất kì có thể tạo ra một pin Ganvani bằng cách cho quá trình oxi hoá và quá trình khử thực hiện trên hai điện cực tách biệt nhau và được nối với nhau bằng một dây dẫn. Điện cực xảy ra quá trình khử là điện cực dương, diện cực xảy ra quá trình oxi hoá là điện cực âm.

*b) Sức điện động của pin Ganvani*

Khi pin làm việc ở một điều kiện nhất định, giá trị đọc được trên vol kế chính là hiệu điện thế giữa hai điện cực ở điều kiện đã cho. Hiệu điện thế này được gọi là **sức điện động của pin** và kí hiệu là $E_{pin}$. Chẳng hạn, khi pin Daniel làm việc ở điều kiện chuẩn (nồng độ của $Cu^{2+}$ bằng nồng độ $Zn^{2+}$ và bằng 1 mol/l, nhiệt độ là 298 K), giá trị đọc được trên von kế là 1,1 V, chính là sức điện động của pin ở điều kiện chuẩn. *Sức điện động chuẩn của pin*, kí hiệu là $E^o_{pin}$. Nếu các điều kiện làm việc của pin Daniel khác điều kiện chuẩn, thì giá trị sức điện động $E_{pin}$, đương nhiên bị thay đổi.

Trong trường hợp pin Ganvani ở hình 8.4, ở điều kiện tiêu chuẩn thì giá trị sức điện động chuẩn của pin đọc được trên vonkế là 0,98 V. Nếu điều kiện làm việc của pin khác với điều kiện chuẩn, hoặc chỉ riêng nồng độ của $H^+$ khác 1 mol/l thì giá trị sức điện động E của pin cũng đều bị thay đổi.

Cho dù trong điều kiện chuẩn hay không chuẩn, sức *điện động của pin Ganvani luôn bằng thế điện cực của điện cực dương trừ đi thế điện cực của điện cực âm*, do đó luôn lớn hơn 0 :

$$E_{pin} = E_{đc(+)} - E_{đc(-)} > 0 \qquad (8.1)$$

Vì ở pin, điện cực (+) chính là catot, còn điện cực (−) chính là anot nên biểu thức 8.1 có thể viết như sau :

$$E_{pin} = E_{catot} - E_{anot} \qquad (8.2)$$

Giống như thế điện cực, sức điện động của pin phụ thuộc vào bản chất, nồng độ, nhiệt độ và áp suất của các chất tham gia vào phản ứng oxi hoá - khử xảy ra trong pin.

## 8.2.3. NĂNG LƯỢNG GIP VÀ SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN

Ở mục trên ta đã thấy, phản ứng oxi hoá - khử tự diễn biến đã làm phát sinh sức điện động của pin. Khi quá trình oxi hoá và khử xảy ra ở hai điện cực thì thế của chúng khác nhau và theo biểu thức (8.1), $E_{pin} > 0$. Mặt khác, theo nhiệt động học, khi phản ứng tự diễn biến thì $\Delta G < 0$. Như vậy, giữa năng lượng Gip ($\Delta G$) và sức điện động của pin ($E_{pin}$) có mối quan hệ như sau :

$$\Delta G \text{ tỉ lệ với } - E_{pin}$$

Chúng ta hãy xác định hằng số tỉ lệ. Sức điện động của pin (tính ra von) chính là công (kí hiệu là W, tính ra Jun) sản ra bởi hệ trên một đơn vị điện lượng (tính ra Culong) chạy

trong mạch. Khi không bị biến đổi thành nhiệt thì sức điện động của pin chính là công cực đại ($W_{max}$) trên một đơn vị điện lượng. Bởi vì công được sản ra bởi hệ nên mang dấu âm :

$$E_{pin} = \frac{-W_{max}}{\text{điện lượng}}$$

hoặc $W_{max} = -$ điện lượng . $E_{pin}$

Điện lượng chạy trong pin bằng số mol electron (kí hiệu là n) trao đổi trong phản ứng oxi hoá - khử nhân với điện lượng sinh ra khi 1 mol electron chạy qua mạch (kí hiệu kà F) :

$$\text{Điện lượng} = nF \tag{8.3}$$

Thay giá trị điện lượng vào biểu thức của công cực đại, ta có :

$$W_{max} = -nFE_{pin} \tag{8.4}$$

Điện lượng của 1 mol electron là một hằng số, chính là hằng số Faraday :

F = 96486 Culong/mol ≈ 96500 Culong/mol

Vì 1Culong = 1 Jun/von = J/V, do đó hằng số Faraday còn được viết là :

$$F = 96500\frac{J}{V.mol} = 96500J/(V.mol).$$

Ở phần nhiệt động học chúng ta đã biết, ở nhiệt độ và áp suất không đổi, biến thiên năng lượng Gip chính là công cực đại có thể nhận được từ một quá trình tự diễn biến :

$$\Delta G = W_{max} \tag{8.5}$$

Phối hợp các biểu thức trên, chúng ta xác định được hằng số tỉ lệ là nF và lập được phương trình then chốt trong nhiệt động học của pin điện hoá :

$$\Delta G = -nFE_{pin} \tag{8.6}$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn thì phương trình trên sẽ là :

$$\Delta G^o = -nFE^o_{pin} \tag{8.7}$$

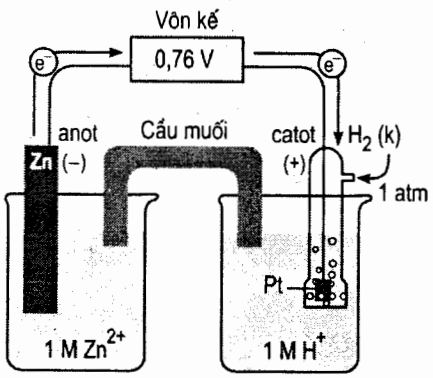
Từ các vấn đề trình bày ở trên ta thấy giá trị của $E^o$ càng dương thì $\Delta G^o$ càng âm nghĩa là phản ứng càng dễ xảy ra theo chiều đã viết (từ trái sang phải).

### 8.2.4. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH THẾ ĐIỆN CỰC. THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN

Nếu xét đầy đủ, thế điện cực là một đại lượng phức tạp, có thể bao gồm nhiều bước nhảy thế khác nhau. Do đó, không thể đo được giá trị tuyệt đối của thế điện cực trong mỗi điện cực mà chỉ đo được trị số tương đối của nó. Phương pháp đo như sau :

Ghép điện cực đó với điện cực hiđro chuẩn để tạo ra một pin Ganvani (mục 8.2.2) và đo sức điện động của pin. Vì thế điện cực hiđro chuẩn được quy ước bằng 0, do đó từ giá trị

sức điện động của pin đọc được trên von kế sẽ tính được giá trị thế điện cực cần đo. Thế điện cực được kí hiệu là $E_{đc}$.




**Hình 8.5.** Xác định thế điện cực chuẩn của Zn

Nếu phép đo được tiến hành ở 25 °C, nồng độ (chính xác là hoạt độ) của các chất tham gia vào các quá trình oxi hoá - khử ở các điện cực đều bằng đơn vị, nếu có chất khí thì áp suất của nó bằng 1 atm (gọi chung là điều kiện chuẩn) thì giá trị thế điện cực nhận được sẽ là *thế điện cực chuẩn*. Thế điện cực chuẩn được kí hiệu là $E^o_{đc}$. Thí dụ để xác định thế điện cực chuẩn của điện cực kẽm người ta tạo một pin Ganvani từ điện cực kẽm chuẩn ghép với điện cực hiđro chuẩn như được trình bày ở hình 8.5. Von kế ở hình 8.5 cho biết sức điện động của pin là + 0,76 V và chiều dòng điện đi từ điện cực hiđro sang điện cực kẽm, tức là điện cực hiđro là điện cực dương (catot), điện cực kẽm là điện cực âm (anot).

Ở catot xảy ra quá trình khử : $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \qquad E^o_{catot}$

Ở anot xảy ra quá trình oxi hoá : $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad -E^o_{anot}$

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 \qquad E^o_{pin} = 0,76\ V$$

Theo biểu thức 8.2 ta có :

$$E^o_{pin} = E^o_{catot} - E^o_{anot} = E^o_{H_2} - E^o_{Zn} = 0,76\ V$$

Thay $E^o_{H_2} = 0,00V$ ta có :

$$E^o_{Zn} = E^o_{H_2} - E^o_{pin} = 0,00V - 0,76V = -0,76\ V$$

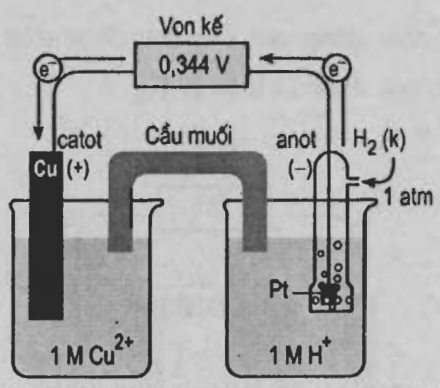
Theo quy ước về cách viết phản ứng điện cực và dấu của điện cực như đã trình bày ở mục 8.2.1 và 8.2.2 thì thế điện cực chuẩn xác định được như trên chính là **thế khử chuẩn** vì nó liên quan đến sự khử.

$$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn \qquad E^o_{Zn} = -0,76\ V \qquad \text{(sự khử)}$$

Thế của quá trình oxi hoá gọi là **thế oxi hoá**. Về trị số, thế oxi hoá bằng thế khử nhưng dấu thì ngược nhau :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad -E^o_{Zn} = +0,76\ V \qquad \text{(sự oxi hoá)}$$

Tương tự, để đo thế điện cực chuẩn của điện cực đồng chuẩn, người ta lập ra một pin Ganvani gồm điện cực đồng chuẩn ghép với điện cực hiđro chuẩn như được trình bày ở hình 8.6. Vì ở điện cực đồng, $Cu^{2+}$ bị khử thành Cu kim loại kết tủa ở trên điện cực, chứng tỏ thế của điện cực đồng chuẩn là dương hơn so với thế của điện cực hiđro chuẩn. Do đó từ sức điện động chuẩn của pin đo được bằng +0,34 V, ta tính được thế của điện cực đồng chuẩn như sau :



**Hình 8.6.** Xác định thế điện cực chuẩn của Cu

Ở catot xảy ra quá trình khử : $Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$ $\qquad E^o_{Cu} = ?\ V$

Ở anot xảy ra quá trình oxi hoá $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$ $\qquad E^o_{H_2} = 0,00\ V$

$$Cu^{2+} + H_2 \longrightarrow Cu + 2H^+ \qquad E^o_{pin} = 0,34\ V$$

$$E^o_{pin} = E^o_{catot} - E^o_{anot} = E^o_{Cu} - E^o_{H_2} = 0,34\ V$$

Suy ra : $E^o_{Cu} = 0,34V + 0,00V = 0,34V$

Thế của điện cực đồng chuẩn là +0,34 V nghĩa là :

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \qquad E^o_{Cu} = +0,34\ V \text{ (Sự khử)}$$

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e \qquad -E^o_{Cu} = -0,34V \text{ (Sự oxi hoá)}$$

Ngoài ra, nếu trở lại pin Daniel mục 8.2.2, sử dụng giá trị sức điện động chuẩn $E^o$ của pin đo được là 1,10 V và giá trị $E^o_{Zn} = -0,76V$ cũng có thể tính được $E^o_{Cu}$ :

$$E^o_{pin} = E^o_{catot} - E^o_{anot} = E^o_{Cu} - E^o_{Zn}$$

$$E^o_{Cu} = E^o_{pin} + E^o_{Zn} = 1,10V + (-0,76V) = 0,34V$$

Nếu cứ tiếp tục tạo nên các pin Ganvani gồm một điện cực cần xác định thế điện cực chuẩn ghép với điện cực hiđro chuẩn hay một điện cực đã biết thế chuẩn thì từ giá trị sức điện động chuẩn đo được sẽ tính được thế chuẩn của điện cực cần khảo sát.

Thế điện cực chuẩn là một đại lượng rất quan trọng cả đối với lí thuyết và cả đối với thực tế. Thế điện cực chuẩn được liệt kê ở bảng 8.1

***Bảng 8.1.*** **Các thế điện cực chuẩn trong dung dịch nước ở 298 K**

| Phản ứng ở điện cực | | Điện cực (cặp oxi hoá/khử) | $E^0$, V |
|---|---|---|---|
| Dạng oxi hoá | Dạng khử | | |
| $F_2 + 2e$ | $\rightleftharpoons 2F^-$ | $F_2/F^-$ | + 2,87 |
| $O_3 + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons H_2O + O_2$ | $O_3/O_2$ | + 2,07 |
| $S_2O_8^{2-} + 2e$ | $\rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}$ | $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ | + 2,01 |
| $Ag^{2+} + e$ | $\rightleftharpoons Ag^+$ | $Ag^{2+}/Ag^+$ | + 1,98 |
| $Co^{3+} + e$ | $\rightleftharpoons Co^{2+}$ | $Co^{3+}/Co^{2+}$ | + 1,82 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons 2H_2O$ | $H_2O_2/H_2O$ | + 1,77 |
| $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e$ | $\rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$ | $PbO_2 + SO_4^{2-}/PbSO_4$ | + 1,70 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e$ | $\rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ | $MnO_4^-/MnO_2$ | + 1,69 |
| $2HClO + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$ | $HClO/Cl_2$ | + 1,63 |
| $Ce^{4+} + e$ | $\rightleftharpoons Ce^{3+}$ | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | + 1,61 |
| $2HBrO + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$ | $HBrO/Br_2$ | + 1,59 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e$ | $\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ | $MnO_4^-/Mn^{2+}$ | + 1,51 |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$ | $PbO_2/Pb^{2+}$ | + 1,45 |
| $2HIO + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons I_2 + H_2O$ | $HIO/I_2$ | + 1,45 |
| $Cl_2 + 2e$ | $\rightleftharpoons 2Cl^-$ | $Cl_2/Cl^-$ | + 1,36 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$ | $\rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ | + 1,33 |
| $2HNO_2 + 4H^+ + 4e$ | $\rightleftharpoons N_2O + 3H_2O$ | $HNO_2/N_2O$ | + 1,29 |
| $ClO_2 + H^+ + e$ | $\rightleftharpoons HClO_2$ | $ClO_2/HClO_2$ | + 1,28 |
| $N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons 2\,NH_4^+$ | $N_2H_5^+/NH_4^+$ | + 1,275 |
| $Tl^{3+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Tl^+$ | $Tl^{3+}/Tl^+$ | + 1,25 |
| $MnO_2 + 4H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$ | $MnO_2/Mn^{2+}$ | + 1,23 |
| $O_2 + 4H^+ + 4e$ | $\rightleftharpoons 2H_2O$ | $O_2/H_2O$ | + 1,21 |
| $2\,IO_3^- + 12H^+ + 10e$ | $\rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$ | $IO_3^-/I_2$ | + 1,195 |
| $ClO_4^- + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$ | $ClO_4^-/ClO_3^-$ | + 1,19 |
| $Cu^{2+} + 2CN^- + e$ | $\rightleftharpoons Cu(CN)_2^-$ | $Cu^{2+} + CN^-/Cu(CN)_2^-$ | + 1,12 |
| $N_2O_4 + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons 2HNO_2$ | $N_2O_4/HNO_2$ | + 1,07 |
| $Br_2 + 2e$ | $\rightleftharpoons 2Br^-$ | $Br_2/Br^-$ | + 1,065 |
| $HNO_2 + H^+ + e$ | $\rightleftharpoons NO + H_2O$ | $HNO_2/NO$ | + 1,00 |
| $Pd^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Pd$ | $Pd^{2+}/Pd$ | + 0,99 |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e$ | $\rightleftharpoons NO + 2H_2O$ | $NO_3^-/HNO$ | + 0,96 |

| Phản ứng ở điện cực | | Điện cực (cặp oxi hoá/khử) | $E^o$, V |
|---|---|---|---|
| Dạng oxi hoá | Dạng khử | | |
| $2Hg^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ | $Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$ | + 0,92 |
| $[IrCl_6]^{2-} + e$ | $\rightleftharpoons [IrCl_6]^{3-}$ | $[IrCl_6]^{2-}/[IrCl_6]^{3-}$ | + 0,87 |
| $Cu^{2+} + I^- + e$ | $\rightleftharpoons CuI$ | $Cu^{2+} + I^-/CuI$ | + 0,86 |
| $Rh^{3+} + 3e$ | $\rightleftharpoons Rh$ | $Rh^{3+}/Rh$ | + 0,8 |
| $Ag^+ + e$ | $\rightleftharpoons Ag$ | $Ag^+/Ag$ | + 0,799 |
| $Hg_2^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons 2Hg$ | $Hg_2^{2+}/Hg$ | + 0,79 |
| $Fe^{3+} + e$ | $\rightleftharpoons Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | + 0,77 |
| $O_2 + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons H_2O_2$ | $O_2/H_2O_2$ | + 0,695 |
| $[PtCl_4]^{2-} + e$ | $\rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$ | $[PtCl_4]^{2-}/Pt$ | + 0,60 |
| $MnO_4^- + 2H_2O + 3e$ | $\rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$ | $MnO_4^-/MnO_2$ | + 0,59 |
| $MnO_4^- + e$ | $\rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ | $MnO_4^-/MnO_4^{2-}$ | + 0,57 |
| $I_2 + 2e$ | $\rightleftharpoons 2I^-$ | $I_2/I^-$ | + 0,54 |
| $Cu^+ + e$ | $\rightleftharpoons Cu$ | $Cu^+/Cu$ | + 0, 52 |
| $O_2 + 2H_2O + 4e$ | $\rightleftharpoons 4OH^-$ | $O_2/OH$ | + 0, 40 |
| $Fe(CN)_6^{3-} + e$ | $\rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ | + 0, 36 |
| $VO^{2+} + 2H^+ + e$ | $\rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$ | $VO^{2+}/V^{3+}$ | + 0, 36 |
| $Cu^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Cu$ | $Cu^{2+}/Cu$ | + 0, 34 |
| $AgCl + e$ | $\rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | $AgCl/Ag$ | + 0, 22 |
| $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$ | $SO_4^{2-}/H_2SO_3$ | + 0, 17 |
| $Cu^{2+} + e$ | $\rightleftharpoons Cu^+$ | $Cu^{2+}/Cu^+$ | + 0, 15 |
| $Sn^{4+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Sn^{2+}$ | $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ | + 0, 15 |
| $S + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons H_2S$ | $S/H_2S$ | + 0, 14 |
| $P + 3H^+ + 3e$ | $\rightleftharpoons PH_3$ | $P/PH_3$ | + 0, 06 |
| $UO_2^{2+} + e$ | $\rightleftharpoons UO_2^+$ | $UO_2^{2+}/UO_2^+$ | + 0, 05 |
| $2H^+ + e$ | $\rightleftharpoons H_2$ | $H^+/H_2$ | 0, 00 |
| $Pb^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Pb$ | $Pb^{2+}/Pb$ | – 0, 126 |
| $Sn^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Sn$ | $Sn^{2+}/Sn$ | – 0, 136 |
| $AgI + e$ | $\rightleftharpoons Ag + I$ | $AgI/Ag$ | – 0, 15 |
| $Mo^{3+} + 3e$ | $\rightleftharpoons Mo$ | $Mo^{3+}/Mo$ | – 0, 2 |
| $N_2 + 5H^+ + 4e$ | $\rightleftharpoons N_2H_5^+$ | $N_2/N_2H_5^+$ | – 0, 23 |
| $Ni^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Ni$ | $Ni^{2+}/Ni$ | – 0, 25 |
| $V^{3+} + 2e$ | $\rightleftharpoons V^{2+}$ | $V^{3+}/V^{2+}$ | – 0, 255 |
| $H_3PO_4 + 2H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$ | $H_3PO_4/H_3PO_3$ | – 0, 276 |
| $Co^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Co$ | $Co^{2+}/Co$ | – 0, 28 |
| $PbSO_4 + 2e$ | $\rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$ | $PbSO_4/Pb$ | – 0, 31 |

| Phản ứng ở điện cực | | | Điện cực (cặp oxi hoá/khử) | $E^o$, V |
|---|---|---|---|---|
| Dạng oxi hoá | | Dạng khử | | |
| $Tl^+ + e$ | $\rightleftharpoons$ | Tl | $Tl^+ / Tl$ | – 0, 34 |
| $In^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | In | $In^{3+} / In$ | – 0, 34 |
| $Cd^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons$ | Cd | $Cd^{2+} / Cd$ | – 0, 40 |
| $Cr^{3+} + e$ | $\rightleftharpoons$ | $Cr^{2+}$ | $Cr^{3+} / Cr^{2+}$ | – 0, 41 |
| $Fe^{2+} + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Fe | $Fe^{2+} / Fe$ | – 0, 44 |
| $Sb^{3+} + 3\ H^+ + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | $SbH_3$ | $Sb / SbH_3$ | – 0, 51 |
| $Ga^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Ga | $Ga^{3+} / Ga$ | – 0, 53 |
| $As + 3\ H^+ + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | $AsH_3$ | $As / AsH_3$ | – 0, 60 |
| $U^{4+} + e$ | $\rightleftharpoons$ | $U^{3+}$ | $U^{4+} / U^{3+}$ | – 0, 61 |
| $Te + 2\ H^+ + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | $H_2Te$ | $Te / H_2Te$ | – 0, 72 |
| $Cr^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Cr | $Cr^{3+} / Cr$ | – 0, 74 |
| $Zn^{2+} + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Zn | $Zn^{2+} / Zn$ | – 0, 763 |
| $2\ H_2O + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | $H_2 + 2\ OH$ | $H_2O / 2\ OH$ | – 0, 826 |
| $TiO^{2+} + 2\ H^+ + 4\ e$ | $\rightleftharpoons$ | $Ti + H_2O$ | $TiO^{2+} / Ti$ | – 0, 89 |
| $Nb^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Nb | $Nb^{3+} / Nb$ | – 1, 1 |
| $Mn^{2+} + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Mn | $Mn^{2+} / Mn$ | – 1, 18 |
| $Ti^{2+} + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Ti | $Ti^{2+} / Ti$ | – 0, 63 |
| $Al^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Al | $Al^{3+} / Al$ | – 1, 66 |
| $U^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | U | $U^{3+} / U$ | – 1, 80 |
| $Be^{2+} + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Be | $Be^{2+} / Be$ | – 1, 85 |
| $Np^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Np | $Np^{3+} / Np$ | – 1, 86 |
| $Sc^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Sc | $Sc^{3+} / Sc$ | – 2, 08 |
| $H_2 + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | $2\ H^-$ | $H_2 / H^-$ | – 2, 25 |
| $Lu^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Lu | $Lu^{3+} / Lu$ | –2, 25 |
| $Am^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Am | $Am^{3+} / Am$ | – 2, 32 |
| $Mg^{2+} + 2\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Mg | $Mg^{2+} / Mg$ | – 2, 37 |
| $Gd^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | Gd | $Gd^{3+} / Gd$ | – 2, 40 |
| $La^{3+} + 3\ e$ | $\rightleftharpoons$ | La | $La^{3+} / La$ | – 2, 52 |
| $Na^+ + e$ | $\rightleftharpoons$ | Na | $Na^+/Na$ | – 2,71 |
| $Ca^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons$ | Ca | $Ca^{2+}/Ca$ | – 2,87 |
| $Sr^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons$ | Sr | $Sr^{2+}/Sr$ | – 2,89 |
| $Ba^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons$ | Ba | $Ba^{2+}/Ba$ | – 2,90 |
| $Ra^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons$ | Ra | $Ra^{2+}/Ra$ | – 2,92 |
| $Rb^+ + e$ | $\rightleftharpoons$ | Rb | $Rb^+/Rb$ | – 2,925 |
| $K^+ + e$ | $\rightleftharpoons$ | K | $K^+/K$ | – 2,925 |
| $Li^+ + e$ | $\rightleftharpoons$ | Li | $Li^+/Li$ | – 3,04 |

## 8.3. ỨNG DỤNG THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN

### 8.3.1. LỰC TƯƠNG ĐỐI CỦA CÁC CHẤT OXI HOÁ VÀ CHẤT KHỬ

Một trong những ứng dụng của thế điện cực chuẩn là cho phép sắp xếp các chất oxi hoá và các chất khử theo *độ mạnh tương đối*, tức là theo **lực oxi hoá** và **lực khử** của chúng.

Thế điện cực của một hệ gồm một cặp oxi hoá - khử và biến thiên năng lượng Gip của hệ đó quan hệ với nhau bởi hệ thức :

$$\Delta G = - nFE_{dc}$$

Khi hệ ở vào điều kiện chuẩn thì hệ thức trên có dạng :

$$\Delta G^o = - nFE^o_{dc}$$

Như vậy, cũng như phản ứng oxi hoá - khử đầy đủ, đối với một nửa phản ứng khử, *giá trị của $E_{dc}$ càng dương* (càng lớn theo nghĩa đại số) thì $\Delta G$ của nửa phản ứng càng âm, *do đó nửa phản ứng khử càng dễ xảy ra*. Vì vậy, muốn sắp xếp các chất oxi hoá và các chất khử theo lực tương đối của chúng, ta cần *so sánh thế của các nửa phản ứng*.

Để làm thí dụ, ta so sánh lực oxi hoá của 3 chất trong các pin đã được xem xét ở trên là $Cu^{2+}$, $H^+$ và $Zn^{2+}$. Ta viết mỗi nửa phản ứng khử với thế điện cực chuẩn tương ứng :

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \qquad E^o = 0{,}34\ V \quad (a)$$

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \qquad E^o = 0{,}00\ V \quad (b)$$

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn \qquad E^o = -0{,}76\ V \quad (c)$$

So sánh thế khử chuẩn : $E^o$ của phản ứng (a) > $E^o$ của phản ứng (b) > $E^o$ của phản ứng (c), do đó $Cu^{2+}$ có khả năng nhận electron dễ dàng hơn $H^+$, còn $H^+$ nhận electron dễ hơn hẳn $Zn^{2+}$. Như vậy về lực oxi hoá thì $Cu^{2+} > H^+ > Zn^{2+}$.

Bởi vì thế của các nửa phản ứng oxi hoá trái dấu với thế của các nửa phản ứng trên. Do đó, có thể viết các nửa phản ứng oxi hoá với thế chuẩn tương ứng là :

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e \qquad -E^o = -0{,}34\ V \quad (a')$$

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e \qquad -E^o = 0{,}00\ V \quad (b')$$

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad -E^o = +0{,}76\ V \quad (c')$$

So sánh thế oxi hoá chuẩn : $-E^o$ của phản ứng (c') > $-E^o$ của phản ứng (b') > $-E^o$ của phản ứng (a'). Do đó Zn nhường electron dễ dàng hơn $H_2$, còn $H_2$ nhường electron dễ dàng hơn Cu. Điều đó cho phép sắp xếp lực của các chất khử như sau : $Zn > H_2 > Cu$.

*Thật vậy, lực* oxi hoá giảm theo dãy $Cu^{2+} \rightarrow H^+ \rightarrow Zn^{2+}$, còn lực khử lại giảm theo dãy $Zn \rightarrow H_2 \rightarrow Cu$ đã được thể hiện trong các pin Ganvani mà chúng ta đã xem xét ở trên. Chẳng hạn, trong pin hiđro - đồng, phản ứng oxi hoá - khử sau tự diễn biến :

$$Cu^{2+} + H_2 \longrightarrow Cu + 2H^+$$

Điều đó chứng tỏ rằng $Cu^{2+}$ là chất oxi hoá mạnh hơn $H^+$, còn $H_2$ là chất khử mạnh hơn Cu.

Trong pin kẽm – hiđro, thì phản ứng oxi hoá - khử sau đã xảy ra :

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

Điều đó có nghĩa là $H^+$ là chất oxi hoá mạnh hơn $Zn^{2+}$, còn Zn là chất khử mạnh hơn $H_2$.

Những thí dụ trình bày trên cho phép rút ra kết luận sau :

*Thế điện cực chuẩn càng dương thì dạng oxi hoá của điện cực càng mạnh và dạng khử của nó càng yếu. Thế điện cực chuẩn càng âm thì dạng khử của điện cực càng mạnh và dạng oxi hoá của nó càng yếu.*

Cách sắp xếp các nửa phản ứng ở bảng 8.1 là theo chiều giảm thế khử chuẩn $E^o$ từ trên xuống dưới. Dạng oxi hoá xếp theo chiều giảm lực oxi hoá, còn dạng khử thì theo chiều tăng lực khử. Khi sử dụng bảng 8.1 cần chú ý những điểm mấu chốt sau :

Tất cả các giá trị $E^o$ đều so với điện cực hiđro chuẩn :

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \qquad\qquad E^o = 0{,}00V$$

Theo thường lệ nửa phản ứng của điện cực được viết như là quá trình khử, có nghĩa là chất đầu là dạng oxi hoá, còn sản phẩm là dạng khử. Do vậy, $E^o$ là thế khử chuẩn. Nếu nửa phản ứng được viết ngược lại (chất đầu là dạng khử, sản phẩm là dạng oxi hóa), tức là viết như quá trình oxi hoá, thì thế của nó có cùng độ lớn nhưng ngược dấu với $E^o$. Thế của quá trình oxi hoá đó được gọi là thế oxi hoá và được kí hiệu là $-E^o$.

Các nửa phản ứng đều được viết dưới dạng thuận nghịch bởi vì một nửa phản ứng có thể xảy ra như là sự khử hoặc có thể xảy ra như là sự oxi hoá (nghĩa là có thể xảy ra ở catot hoặc ở anot) tuỳ thuộc điều kiện cụ thể và vào thế điện cực chuẩn của nửa phản ứng khác ghép với nó.

Như trong bảng 8.1 đã phân bố, lực của các chất oxi hoá tăng từ dưới lên trên, còn lực của các chất khử thì tăng từ trên xuống dưới.

$F_2$ đứng đầu bảng, nó là chất oxi hoá mạnh nhất (có $E^o$ dương nhất), nên $F^-$ là chất khử yếu nhất. Tương tự như vậy, $Li^+_{(aq)}$ là chất oxi hoá yếu nhất (có $E^o$ âm nhất), nên $Li_{(r)}$ lại là chất khử mạnh nhất.

Tương ứng với khái niệm cặp axit – bazơ liên hợp, chúng ta thấy : một nửa phản ứng gồm có dạng oxi hoá và dạng khử tương ứng. Chúng tạo thành một cặp oxi hoá - khử. Đối với cặp axit – bazơ liên hợp : axit mạnh thì tạo ra bazơ liên hợp yếu và ngược lại. Cũng đúng như vậy, đối với cặp oxi hoá - khử, chất oxi hoá mạnh thì tạo ra chất khử yếu và ngược lại.

Từ các vấn đề nêu trên, chúng ta có thể rút ra nhận xét chung như sau : *Thế khử của một cặp oxi hoá - khử càng dương thì lực oxi hoá của dạng oxi hoá càng mạnh và lực khử của dạng khử càng yếu.*

### 8.3.2. DỰA VÀO THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN ĐỂ VIẾT PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ TỰ DIỄN BIẾN

Mỗi phản ứng oxi hoá - khử đều gồm hai nửa phản ứng. Ở mỗi một phía của phản ứng có cả chất khử và chất oxi hoá. Trong phản ứng của kẽm và đồng, $Cu^{2+}$ và $Zn^{2+}$ là chất oxi hoá, Zn và Cu là chất khử, lực oxi hoá của $Cu^{2+} > Zn^{2+}$, ngược lại, lực khử của Zn > Cu. Lẽ tự nhiên là *chất oxi hoá mạnh hơn và chất khử mạnh hơn sẽ tự phản ứng với nhau để tạo thành chất oxi hoá yếu hơn và chất khử yếu hơn.*

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

chất khử mạnh hơn — chất oxi hoá mạnh hơn — chất oxi hoá yếu hơn — chất khử yếu hơn

Chất oxi hoá mạnh hơn được kí hiệu là Ox1, dạng khử của nó là chất khử yếu hơn và được kí hiệu là Kh1. Chất oxi hoá yếu hơn được kí hiệu là Ox2, dạng khử của nó là chất khử mạnh hơn và được kí hiệu là Kh2. Phản ứng oxi hoá - khử có dạng tổng quát như sau :

$$Ox1 + Kh2 \rightleftharpoons Kh1 + Ox2$$

Ở phản ứng tổng quát trên, chiều thuận là chiều tự diễn biến.

Ở đây có điểm rất tương tự phản ứng axit – bazơ. Axit và bazơ mạnh sẽ phản ứng với nhau để tạo thành axit yêú và bazơ yếu tương ứng.

Axit và bazơ trong cặp axit – bazơ liên hợp khác nhau một proton. Dạng khử và dạng oxi hoá trong cặp oxi hoá - khử khác nhau một hoặc nhiều electron. *Phản ứng axit – bazơ*

*là sự cạnh tranh proton của hai cặp axit – bazơ.* Tương tự như vậy, *phản ứng oxi hoá - khử là sự cạnh tranh electron của hai cặp oxi hoá - khử.* Trong phản ứng axit – bazơ ta so sánh lực axit, lực bazơ theo giá trị $K_a$ và $K_b$. Đối với phản ứng oxi hoá - khử thì ta so sánh lực oxi hoá và lực khử theo giá trị của *thế khử hoặc thế oxi hoá.*

Để viết phản ứng oxi hoá - khử tự diễn biến từ các cặp oxi hoá - khử ta phân tích như sau :

Cặp oxi hoá - khử nào có thế điện cực (thế khử) dương hơn là cặp oxi hoá mạnh hơn/khử yếu hơn (Ox1/Kh1). Cặp oxi hoá - khử nào có thế điện cực kém dương hơn là cặp oxi hoá yếu hơn/khử mạnh hơn ($Ox2/Kh2_{)}$.

Chất có lực oxi hoá lớn hơn Ox1 và chất có lực khử lớn hơn Kh2 được đặt ở vế trái, chất có lực oxi hoá nhỏ hơn Ox2 và chất có lực khử nhỏ hơn Kh1 được đặt ở vế phải. Nói một cách khác, phản ứng oxi hoá - khử tự diễn biến là tổng của hai nửa phản ứng : *nửa phản ứng của cặp có thế điện cực dương hơn (cặp Ox1/Kh1) được viết theo chiều thuận, tức là chiều thuận của nửa phản ứng ghi trong bảng thế điện cực (bảng 8.1); nửa phản ứng của cặp có thế điện cực kém dương hơn (cặp Ox2/Kh2) được viết theo chiều nghịch :*

$$Ox1 + ne \longrightarrow Kh1 \qquad E_1^o$$

$$Kh2 \longrightarrow Ox2 + ne \qquad -E_2^o$$

$$Ox1 + Kh2 \longrightarrow Kh1 + Ox2 \qquad E_1^o - E_2^o$$

Đó là quy tắc ghép hai nửa phản ứng thành phản ứng tự diễn biến.

*Thí dụ 1.* Hãy viết phản ứng tự diễn biến từ hai cặp oxi hoá - khử : $Ag^+/Ag$ và $Sn^{2+}/Sn$ ở điều kiện chuẩn.

*Giải :* Từ bảng 8.1 ta có hai nửa phản ứng sau :

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag \qquad E^o = 0{,}80\ V \quad (a)$$

$$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn \qquad E^o = -0{,}14\ V \quad (b)$$

Nửa phản ứng (a) cõ thế khử dương hơn ta viết theo chiều thuận. Nửa phản ứng (b) có thế khử kém dương hơn ta viết theo chiều nghịch, rồi lấy tổng ta được phản ứng cần viết.

$$2Ag^+ + 2e \longrightarrow 2Ag \qquad E^o = 0{,}80\ V$$

$$Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2e \qquad -E^o = 0{,}14\ V$$

$$Sn + 2Ag^+ \longrightarrow Sn^{2+} + 2Ag \qquad E_{pin}^o = 0{,}94V$$

*Thí dụ 2.* Hãy tổ hợp ba bán phản ứng sau thành ba phản ứng tự diễn biến. Tính thế của mỗi phản ứng và sắp xếp các chất oxi hoá và các chất khử theo lực giảm dần :

(a) $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O \quad E^o = 0,96\ V$

(b) $N_2 + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^+ \quad E^o = -0,23\ V$

(c) $MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \quad E^o = 1,23\ V$

*Giải :* Tổ hợp bán phản ứng (a) và (b) :

Nửa phản ứng (a) có thế khử dương hơn nên được viết theo chiều thuận. Nửa phản ứng (b) có thế khử kém dương hơn nên được viết theo chiều nghịch. Ta được :

$$\begin{array}{lll} 4\times & NO_3^- + 4H^+ + 3e \longrightarrow NO + 2H_2O & E^o = 0,96\ V \\ 3\times & N_2H_5^+ \longrightarrow N_2 + 5H^+ + 4e & -E^o = 0,23\ V \end{array}$$

$$4NO_3^- + 3N_2H_5^+ + H^+ \longrightarrow 4NO + 3N_2 + 8H_2O \quad E^o_{pin} = 1,19\ V$$

Tổ hợp bán phản ứng (a) và (c) :

(c) có thế khử dương hơn được viết theo chiều thuận. (b) có thế khử kém dương hơn được viết theo chiều nghịch :

$$\begin{array}{lll} 3\times & MnO_2 + 4H^+ + 2e \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O & E^o = 1,23\ V \\ 2\times & NO + 2H_2O \longrightarrow NO_3^- + 4H^+ + 3e & -E^o = -0,96\ V \end{array}$$

$$3MnO_2 + 4H^+ + 2NO \longrightarrow 3Mn^{2+} + 2NO_3^- + 2H_2O \quad E^o_{pin} = 0,27\ V$$

Tổ hợp bán phản ứng (c) và (b) :

$$\begin{array}{lll} 2\times & MnO_2 + 4H^+ + 2e \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O & E^o = 1,23\ V \\ 1-\times & N_2H_5^+ \longrightarrow N_2 + 5H^+ + 4e & -E^o = 0,23\ V \end{array}$$

$$2MnO_2 + N_2H_5^+ + 3H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + N_2 + 4H_2O \quad E^o_{pin} = 1,46\ V$$

Cặp $MnO_2/Mn^{2+}$ (thuộc nửa phản ứng c) có thế khử dương nhất nên dạng oxi hoá của nó ($MnO_2$) có lực oxi hoá mạnh nhất, dạng khử của nó ($Mn^{2+}$) có lực khử yếu nhất. Cặp $N_2/N_2H_5^+$ (phản ứng b) có thế khử kém dương nhất nên dạng oxi hoá của nó là chất oxi hoá yếu nhất, dạng khử của nó là chất khử mạnh nhất. Cặp $NO_3^-/NO$ (nửa phản ứng a) có thế khử ở giữa nên dạng oxi hoá và dạng khử của nó ở giữa. Như vậy ta có :

Lực oxi hoá của $MnO_2 > NO_3^- > N_2$.

Lực khử của $N_2H_5^+ > NO > Mn^{2+}$.

### 8.3.3. TÍNH SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN GANVANI VÀ BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG GIP Ở ĐIỀU KIỆN CHUẨN

Nguyên nhân sinh ra sức điện động của pin là phản ứng oxi hoá - khử tự diễn biến trong pin. Vì vậy, để tính sức điện động chuẩn của pin cần viết đúng phản ứng tự diễn biến đó từ các nửa phản ứng xảy ra ở hai điện cực như đã trình bày ở mục b) ở trên hoặc có thể dựa vào hệ thức :

$$E^o_{pin} = E^o_{đc(+)} - E^o_{đc(-)}$$

khi đã biết điện cực dương và điện cực âm của pin. Sức điện động của pin ở điều kiện không chuẩn được trình bày ở các mục 8.5.

*Thí dụ 1.* Xác định sức điện động chuẩn của pin (–) $Cr/Cr^{3+}||Ag^+|Ag(+)$

*Giải : Cách 1*

Tra thế điện cực ở bảng 8.1, thế điện cực của $Ag^+/Ag$ dương hơn thế điện cực của $Cr^{3+}/Cr$, vì vậy nửa phản ứng của điện cực $Ag^+/Ag$ được viết theo chiều thuận, nửa phản ứng của điện cực $Cr^{3+}/Cr$ viết theo chiều nghịch :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Quá trình khử | $3 \mid Ag^+ + e \longrightarrow Ag$ | | $E^o = 0,80$ V |
| Quá trình oxi hoá | $1 \mid Cr \longrightarrow Cr^{3+} + 3e$ | | $-E^o = 0,74$ V |
| | $3Ag^+ + Cr \longrightarrow 3Ag + Cr^{3+}$ | | $E^o_{pin} = 1,54$ V |

Vậy sức điện động chuẩn của pin Cr – Ag là 1,54 V.

*Cách 2:* Dựa vào hệ thức : $E^o_{pin} = E^o_{đc(+)} - E^o_{đc(-)}$, từ bảng 8.1 tính được :

$$E^o_{pin} = 0,8V - (-0,74V) = 1,54V$$

*Thí dụ 2 :* Hãy tính sức điện động chuẩn của pin Ganvani gồm điện cực Zn ghép với điện cực Ag và so sánh nó với "pin bạc" dùng cho máy tính cầm tay hoặc đồng hồ đeo tay hoạt động dựa trên phản ứng oxi hoá - khử sau :

$$Zn + Ag_2O \rightarrow ZnO + 2Ag \qquad E_{pin} = 1,60 \text{ V}$$

*Giải :* Pin Ganvani đã cho gồm điện cực $Zn^{2+}/Zn$ và điện cực $Ag^+/Ag$. Tra bảng ta thấy thế điện cực của $Ag^+/Ag$ dương hơn thế điện cực $Zn^{2+}/Zn$, do đó, ta viết được :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 | $Ag^+ + e$ | $\rightarrow Ag$ | $E^o = 0,799$ V |
| 1 | $Zn$ | $\rightarrow Zn^{2+} + 2e$ | $-E^o = 0,763$ V |
| | $2Ag^+ + Zn$ | $\rightarrow 2Ag + Zn^{2+}$ | $E^o_{pin} = 1,562$ V |

Sức điện động của pin Ganvani (–) $Zn/Zn^{2+}||Ag^+|Ag$ (+) tuy gần bằng pin bạc nhưng khó chế tạo thành "pin khô" hơn.

*Thí dụ 3 :* Hãy đề xuất một vài điện cực làm cơ sở để chế tạo một pin có sức điện động chuẩn lớn gấp đôi sức điện động của "pin bạc" cho ở thí dụ 2.

*Giải*

Ta cần chế tạo pin với $E^o = 2.1,60$ V = 3,2 V. Giả sử ta chọn một điện cực là $Ph^{3+}/Rh$ có $E^o = 0,8$ V (bảng 8.1) thì điện cực kia phải có thế khử chuẩn bằng – 2,40 V. Tra cứu bảng 8.1 thấy điện cực cần tìm là $Ga^{3+}/Gd$. Thật vậy, ta hãy tính sức điện động của pin hình thành giữa chúng theo các quy tắc đã nêu ở trên :

| | | |
|---|---|---|
| $Rh^{3+} + 3e$ | $\rightarrow Rh$ | $E^o = 0,80$ V |
| $Gd$ | $\rightarrow Gd^{3+} + 3e$ | $-E^o = 2,40$ V |
| $Rh^{3+} + Gd$ | $\rightarrow Rh + Gd^{3+}$ | $E^o_{pin} = 3,2$ V |

Có thể thay điện cực $Rh^{3+}/Rh$ bằng điện cực $Ag^+/Ag$ cũng được vì thế khử của cặp $Ag^+/Ag = 0,799 \approx 0,80$ V.

Qua những điều trình bày ở trên ta thấy sức điện động là đặc trưng cho phản ứng oxi hoá - khử xảy ra trong pin, vì vậy nó còn được gọi là **thế của phản ứng oxi hoá - khử**. Chẳng hạn, ta có thể nói : Thế của phản ứng $3Ag^+ + Cr \rightarrow 3Ag + Cr^{3+}$ ở điều kiện tiêu chuẩn là 1,54 V.

Sức điện động của pin (thế của phản ứng oxi hoá - khử xảy ra trong pin) liên quan tới năng lượng Gip bởi biểu thức :

$$\Delta G = -nFE \text{ và } \Delta G^o = -nFE^o$$

Vì vậy, từ sức điện động đo được, người ta dễ dàng tính được giá trị của $\Delta G$ và $\Delta G^o$. Đây là phương pháp thực nghiệm xác định biến thiên năng lượng Gip của phản ứng oxi hoá - khử khá chính xác, bởi vì sức điện động của pin có thể đuợc đo với độ chính xác cao.

*Thí dụ :* Biến thiên năng lượng Gip của phản ứng $Ag^+$ oxi hoá Cr xét ở trên được tính như sau :

$$\Delta G^o = -3.96500.1,54 = 145\,830 \text{ J} = 145,83 \text{ kJ}.$$

## 8.3.4. DỰ ĐOÁN CHIỀU DIỄN BIẾN CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Một trong những ứng dụng quan trọng của thế điện cực chuẩn là dựa vào nó có thể dự đoán chiều diễn biến của một phản ứng oxi hoá - khử cho trước.

*Thí dụ 1.* Xét chiều của phản ứng sau :

$$5ClO^- + I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 5Cl^- + 2IO_3^- + H_2O .$$

Biết $E^o_{(ClO^-/Cl^-)} = 0{,}89$ V; $E^o_{IO_3^-/I_2} = 0{,}21$V.

*Giải :*

Ta phân tích, với phản ứng trên thành hai quá trình ghi thế khử vào quá trình khử, ghi thế oxi hoá (ngược dấu với thế khử) vào quá trình oxi hoá :

Quá trình khử : $ClO^- + H_2O + 2e \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$ $\qquad E^o = 0{,}89$ V

Quá trình oxi hoá : $I_2 + 12OH^- \longrightarrow 2IO_3^- + 6H_2O + 10e$ $\qquad -E^o = -0{,}21$ V

Lấy tổng hai quá trình đó ta được phản ứng oxi hoá - khử đầy đủ :

$$5ClO^- + I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 5Cl^- + 2IO_3^- + H_2O \qquad E^o = 0{,}68 \text{ V}$$

Phản ứng theo chiều thuận có $E^o > 0$, suy ra $\Delta G < 0$. Vậy phản ứng có thể xảy ra theo chiều thuận (chiều từ trái sang phải).

*Thí dụ 2*

Xét chiều của phản ứng sau, từ đó cho biết có thể điều chế khí clo bằng cách cho $MnO_2$ tác dụng với HCl ở điều kiện chuẩn không ?

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$$

*Giải :* Phân tích phản ứng đã cho thành hai quá trình, tra bảng 8.1 điền thế khử và thế oxi hoá vào từng quá trình, lấy tổng ta được :

Quá trình khử : $MnO_2 + 4H^+ + 2e \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ $\qquad E^o = 1{,}23$ V

Quá trình oxi hoá : $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$ $\qquad -E^o = -1{,}36$ V

---

Phản ứng oxi hoá - khử đầy đủ : $MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$ $\quad E^o = -0{,}13$ V

Phản ứng theo chiều thuận có $E^o = -0,13$ V, nghĩa là $E^o < 0$, suy ra $\Delta G^o > 0$, nó không tự diễn biến. Vậy phản ứng đã cho không thể xảy ra theo chiều thuận, mà xảy ra theo chiều nghịch. Như vậy, để điều chế khí clo không thể cho bột mangan đioxit tác dụng với axit clohiđric 1M ở nhiệt độ phòng mà phải dùng HCl bốc khói và ở nhiệt độ cao.

*Thí dụ 3 :* Hãy xét xem ở điều kiện chuẩn $FeCl_3$ có thể oxi hoá được muối kali halogenua nào thành halogen ?

*Giải :* Từ bảng 8.1 ta biết được thế khử chuẩn của 5 nửa phản ứng khử sau :

$$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^- \quad E^o = 2,87 \text{ V}$$

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \quad E^o = 1,36 \text{ V}$$

$$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^- \quad E^o = 1,07 \text{ V}$$

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \quad E^o = 0,53 \text{ V}$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad E^o = 0,77 \text{ V}.$$

Viết phản ứng $FeCl_3$ oxi hoá KX dưới dạng :

$$2Fe^{3+} + 2X^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + X_2$$

Ghép nửa phản ứng khử $Fe^{3+}$ lần lượt với các nửa phản ứng oxi hóa $X^-$, ta tính được thế chuẩn $E^o$ của các phản ứng như sau :

Phản ứng oxi hoá $F^-$ : $E^o = 0,77 - 2,87 = -2,10$ V.

Phản ứng oxi hoá $Cl^-$ : $E^o = 0,77 - 1,36 = -0,59$ V

Phản ứng oxi hoá $Br^-$ : $E^o = 0,77 - 1,07 = -0,30$ V

Phản ứng oxi hoá $I^-$ : $E^o = 0,77 - 0,53 = +0,24$ V.

Chỉ đối với $I^-$, phản ứng có $E^o > 0$, nghĩa là có $\Delta G^o < 0$. Như vậy, ở điều kiện chuẩn, $FeCl_3$ chỉ oxi hoá được mỗi KI thành iot.

## 8.4*. DÃY ĐIỆN THẾ CỦA CÁC KIM LOẠI

### 8.4.1. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI THẾ ĐIỆN CỰC CỦA CÁC KIM LOẠI

Thế điện cực chuẩn của kim loại được đo bằng cách ghép điện cực chuẩn của kim loại đó với điện cực hiđro chuẩn thành một pin Ganvani. Vì thế của điện cực hiđro chuẩn bằng 0 nên từ giá trị sức điện động của pin đọc được trên von kế ta tính được thế điện cực chuẩn

của kim loại. Ta đã biết, sức điện động của pin $E^o$ và biến thiên năng lượng Gip $\Delta G^o$ liên quan với nhau theo biểu thức (8.7), vì vậy, nếu bằng lí thuyết mà tính được $\Delta G^o$ thì cũng coi như đã tính được $E^o$. Để đơn giản ta xét pin (–) M | $M^+$ || $H^+$|$H_2$(+).

Phản ứng xảy ra trong pin là :

$$M_{(r)} + H_3O^+ \longrightarrow M^+_{(aq)} + \frac{1}{2}H_2 + H_2O_{(l)}$$

Đối với một phản ứng hoá học, $\Delta G^o$ liên quan với nhiệt của phản ứng $\Delta H^o$ và biến thiên entropi $\Delta S^o$ của phản ứng như sau :

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (8.8)$$

Đối với các phản ứng cùng loại trên, biến thiên entropi $\Delta S^o$ khác nhau không nhiều, do đó để đơn giản, có thể bỏ qua biến thiên entropi $\Delta S^o$ của phản ứng . Khi đó, biến thiên năng lượng Gip của phản ứng coi gần đúng bằng biến thiên entanpi của phản ứng : $\Delta G^o = \Delta H^o$. Để tính được nhiệt của phản ứng trên bằng lí thuyết, trước tiên , ta chia phản ứng đó ra làm hai nửa phản ứng. Nửa phản ứng (a) là quá trình biến một mol kim loại thành một mol ion ở trong dung dịch nước :

$$M_{(r)} + \text{nước} \longrightarrow M^+_{(aq)} + e \qquad (a)$$

Nửa phản ứng (b) là quá trình biến một mol ion hiđro ở trong dung dịch nước thành một nửa mol khí hiđro :

$$H_3O^+ \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + H_2O \qquad (b)$$

Tiếp theo, đối với nửa phản ứng (a), có thể chia thành 3 giai đoạn :

$M_{(r)} \longrightarrow M_{(k)}$ $\Delta H_{th}$ (nhiệt thăng hoa của kim loại M)

$M_{(k)} \longrightarrow M^+_{(k)} + e$ $\Delta H_{(M^+)}$ (năng lượng ion hoá của M)

$M^+_{(k)} + \text{nước} \longrightarrow M^+_{(aq)}$ $\Delta H_h$ (nhiệt hiđrat hoá của ion $M^+$)

---

$M_{(r)} + \text{nước} \longrightarrow M^+_{(aq)} + e$ $\Delta H^o_1$ (nhiệt của nửa phản ứng (a)

Các giá trị $\Delta H_{th}$, $\Delta H_{(M^+)}$, $\Delta H_h$ xem trong các bảng tra cứu.

Đối với nửa phản ứng (b) có cũng có thể chia thành 3 giai đoạn :

$H_3O^+ \longrightarrow H^+ + H_2O$ $\quad -\Delta H_h$ (– nhiệt hiđrat hoá của ion $H^+$) = + 1049 kJ

$H^+ + e \longrightarrow H$ $\quad -\Delta H_{(H^+)}$ (– năng lượng ion hoá của H) = –1312 kJ

$\frac{1}{2}(H + H) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2$ $\quad -1/2E_{lk}$ (– 1/2 năng lượng liên kết của $H_2$) = – 217,5 kJ

---

$H_3O^+ + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + H_2O$ $\quad \Delta H_2^o$ ( nhiệt của nửa phản ứng (b)) = – 480,5 kJ

Nhiệt của phản ứng tổng cộng là $\Delta H^o = \Delta H_1^o + \Delta H_2^o$. Từ hệ thức (8.7) ta có :

$$E_{pin}^o = -\frac{\Delta G^o}{nF} \qquad (8.9)$$

Thay $\Delta G^o$ bằng $\Delta H^o$, thay n là số electron trao đổi trong phản ứng và F = 96500 $C.mol^{-1}$ vào biểu thức (8.9) ta tính được sức điện động của pin. Vì quy ước $E_{(2H^+/H_2)}^o = 0,00$ V nên từ $E_{pin}^o$ ta tính được $E_{(M^+/M)}^o$.

Thí dụ, khi M là K tính được $\Delta G^o$ của phản ứng (=$\Delta H^o$) là –282,7 kJ (xem bảng 8.2). Thay giá trị đó vào biểu thức (8.9), ta được :

$$E_{pin}^o = \frac{282700}{1.96500} = 2,92 \text{ V}$$

$$E_{pin}^o = 0,00 - E_{(K^+/K)}^o = 2,92 \text{ V}$$

Suy ra : $E_{(K^+/K)}^o = -2,92$ V.

Đối với các kim loại khác, đầu tiên ta cũng tính $\Delta G^o$ của phản ứng xảy ra trong pin tạo thành từ điện cực chuẩn của kim loại đó và điện cực hiđro chuẩn. Sau đó, tính thế điện cực chuẩn $E^o$ của kim loại đó từ giá trị $\Delta G^o$. Bảng 8.2 ghi những giá trị entanpi cần dùng, giá trị $E^o$ tính theo lí thuyết và giá trị $E^o$ ghi trong bảng thế điện cực chuẩn của một số kim loại.

***Bảng 8.2.*** **Đối chiếu giá trị thế điện cực chuẩn của một số kim loại tính theo lí thuyết với giá trị ghi trong bảng tra cứu**

| Kim loại | $\Delta H_{th}$ kJ/mol | $\Delta H_{(M^+)}$ kJ/mol | $\Delta H_h$ kJ/mol | $\Delta H_1^o$ kJ/mol | $\Delta H_2^o$ kJ/mol | $\Delta G^o = \Delta H^o = \Delta H_1^o + \Delta H_2^o$, kJ | $E^o$, V | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | Tính được | Trong bảng |
| Li | 150,6 | 520,0 | –506,0 | 164,6 | –480,5 | –315,9 | –3,27 | – 3,05 |
| Na | 108,8 | 495,8 | –397,0 | 207,6 | –480,5 | –272,9 | –2,82 | –2,71 |
| K | 92,1 | 418,7 | –313,0 | 197,8 | –480,5 | –282,7 | –2,92 | –2,93 |
| Rb | 87,8 | 402,9 | –288,0 | 202,7 | –480,5 | –277,8 | –2,87 | –2,93 |
| Cs | 79,5 | 375,5 | –255 | 200,0 | –480,5 | –280,5 | –2,90 | –2,92 |
| Ag | 283,6 | 728,0 | –464,4 | –547,1 | +480,5 | 66,7 | +0,69 | 0,80 |

Bảng 8.2 cho thấy các giá trị $E^o$ tính theo lí thuyết từ $\Delta H_{th}$, $\Delta H_{M^+}$, $\Delta H_h$ tỏ ra phù hợp với các giá trị ghi trong bảng thế điện cực chuẩn. Điều đó cho thấy thế điện cực của kim loại được quyết định bởi ba yếu tố là : năng lượng cần để chuyển kim loại thành hơi ($\Delta H$ thăng hoa), năng lượng cần để bứt electron khỏi nguyên tử ($\Delta H$ ion hoá) và năng lượng toả ra khi ion tạo thành được hiđrat hoá ($\Delta H$ hiđrat hoá).

Ở mục 8.3.1 ta đã biết rằng thế điện cực chính là mức đo lực khử của kim loại. Như vậy cần phải chú ý rằng : lực khử của kim loại phụ thuộc không những vào năng lượng hiđrat hoá mà còn vào năng lượng thăng hoa kim loại và vào năng lượng hiđrat hoá ion kim loại. Khi dùng khái niệm lực khử với nghĩa thế khử (thế điện cực) là đã hàm ý quá trình xảy ra trong dung dịch.

### 8.4.2. DÃY HOẠT ĐỘNG HOÁ HỌC VÀ DÃY ĐIỆN THẾ CỦA CÁC KIM LOẠI

Như đã biết, dựa vào phản ứng hoá học của các kim loại, người ta sắp xếp chúng thành dãy hoạt động hoá học như sau :

**K Na Ca Mg Al Zn Fe Pb H Cu Hg Ag Au**

Dãy hoạt động hoá học của các kim loại đầu tiên được thiết lập theo kinh nghiệm, nó là kết quả của việc khái quát hoá những dữ kiện thực nghiệm đã được tích luỹ mà không dựa trên cơ sở lí thuyết nào.

Khái niệm "hoạt động hoá học" là một khái niệm định tính và biểu kiến. "Hoạt động hoá học" là biểu hiện thấy được của khả năng phản ứng của các kim loại. Thí dụ : Có nhà giả kim thuật đã làm phép biến sắt thành "vàng" bằng cách thả một đinh sắt vào dung dịch

muối đồng, sau một thời gian, đinh sắt được bao phủ một lớp đồng, có màu giống màu "vàng tây". Trong trường hợp này, người ta nói "sắt hoạt động hơn (mạnh hơn) đồng". Đối với các kim loại kiềm thì không thể dựa vào phản ứng kim loại này đẩy kim loại kia ra khỏi dung dịch muối được mà người ta đã dựa vào nhiều phản ứng khác, chẳng hạn bảng 8.3.

***Bảng 8.3.*** **So sánh mức độ hoạt động của các kim loại kiềm**

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| Phản ứng với $H_2O$ | Mạnh | Mãnh liệt | Bốc cháy | Nổ | Nổ |
| Phản ứng với $H_2$ | ở 600-700 $^oC$ | ở 400 $^oC$ | ở 350 $^oC$ | ở 350 $^oC$ | ở 350 $^oC$ |
| Phản ứng với $O_2$ | Cho $Li_2O$ | Cho $Na_2O_2$ | Cho $KO_2$ | Cho $RbO_2$ | Cho $CsO_2$ |
| Phản ứng với $Br_2$ lỏng | Trên bề mặt | Trên bề mặt | Nổ | Nổ | Nổ |

Ở dãy hoạt động hoá học người ta không tìm được vị trí thích hợp cho Li có lẽ bởi vì có những điều trái ngược nhau trong phản ứng hoá học so với vị trí dự định cho nó. Khi xây dựng dãy hoạt động hoá học người ta cũng đã không giải thích được vì sao kim loại này lại đẩy được kim loại kia ra khỏi dung dịch muối, vì sao không phải tất cả các kim loại đều đẩy được hiđro ra khỏi dung dịch axit, ...

Vấn đề về vị trí của Li và nguyên nhân sâu sa của mức độ hoạt động của các kim loại chỉ được sáng tỏ khi nghiên cứu thế điện cực của chúng. Dựa trên cơ sở các giá trị thế điện cực chuẩn của các kim loại, người ta thiết lập được **dãy điện thế** của các kim loại như sau :

**Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb | H | Bi Sb Cu Hg Ag Pd Pt Au**

Nguyên tắc sắp xếp ở dãy điện thế là : kim loại đứng sau có thế điện cực chuẩn dương hơn (lớn hơn) so với kim loại đứng trước. Như ở mục 8.3.1 đã thấy, thế điện cực của một cặp oxi hoá - khử càng dương thì dạng khử càng yếu, tức là lực khử của kim loại càng nhỏ. Như vậy, việc sắp xếp các kim loại theo chiều tăng dần thế khử chính là sắp xếp chúng theo chiều giảm dần lực khử.

Những tính chất hoá học mà người ta quan sát, tổng hợp lại để sắp xếp dãy hoạt động hoá học cũng thường liên quan tới phản ứng khử của kim loại. Vì thế, sự tương đồng giữa chúng là hoàn toàn dễ hiểu và dãy điện thế của các kim loại còn được gọi là dãy hoạt động hoá học hiện đại của các kim loại.

Điểm khác biệt cơ bản cần chú ý là việc sắp xếp các kim loại trong dãy điện thế là dựa trên cơ sở nhiệt động học. Nhiệt động học đã chỉ ra rằng biến thiên năng lượng Gip ($\Delta G$) chính là đại lượng quyết định chiều hướng và mức độ diễn biến của phản ứng. Sắp xếp các kim loại theo giá trị $E^o$ cũng chính là đã sắp xếp chúng theo giá trị $\Delta G^o$ của các nửa phản ứng oxi hoá chúng.

Chính vì dựa trên cơ sở nhiệt động nên mặc dù Li hoạt động hoá học kém hơn nhưng lại đứng trước các kim loại kiềm khác hoạt động mạnh hơn nó. Câu hỏi "*vì sao Li có thể khử âm hơn so với các kim loại kiềm khác*" đã được giải đáp ở mục 8.4.1. Bảng 8.2 cho thấy :

mặc dù Li có $\Delta H$ nhiệt thăng hoa và năng lượng ion hoá dương nhất nhưng do nó có năng lượng hiđrat hoá âm nhất, nên tổ hợp lại thì $\Delta G^o$ và do đó $E^o$ của nó âm hơn so với của các kim loại kiềm khác.

Câu hỏi tiếp theo cần giải đáp là " *Vì sao Li có thế khử âm nhất tức có lực khử lớn nhất nhưng lại kém hoạt động hoá học hơn so với các kim loại kiềm khác có lực khử nhỏ hơn (thế khử kém âm hơn)* ?

Chúng ta đã biết, thế khử $E^o$ là mức đo định lượng lực khử của kim loại ở các quá trình xảy ra trong dung dịch nước, vì thế nó chịu sự chi phối của chỉ 3 yếu tố : năng lượng ion hoá, nhiệt thăng hoa và nhiệt hiđrat hoá. Ngoài ra nó không kể đến các yếu tố khác như : yếu tố động học (tốc độ của các quá trình), tính tan và nhiệt hoà tan của sản phẩm ... những yếu tố này cũng góp phần quan trọng đôi khi còn có tác dụng quyết định tới phản ứng hoá học. Thí dụ : có những phản ứng mà $\Delta G < 0$ nhưng tốc độ quá nhỏ nên ta thấy nó không xảy ra (xem mục 8.6.3); Có những kim loại tạo ra sản phẩm không tan bao bọc xung quanh nên không phản ứng tiếp, ...

Để làm thí dụ hãy xét độ tan và nhiệt hoà tan của hiđroxit các kim loại kiềm, sản phẩm phản ứng của kim loại kiềm với nước :

| | LiOH | NaOH | KOH | RbOH | CsOH |
|---|---|---|---|---|---|
| Độ tan trong nước ở 15 °C (mol/l) | 5,3 | 26,4 | 19,1 | 17,9 | 25,8 |
| Độ tan trong nước ở 30 °C (mol/l) | 5,4 | 29,8 | 22,2 | 16,9 | 20,2 |
| Nhiệt hoà tan (kJ/mol) | −20,08 | −43,51 | −55,23 | −61,53 | −70,29 |

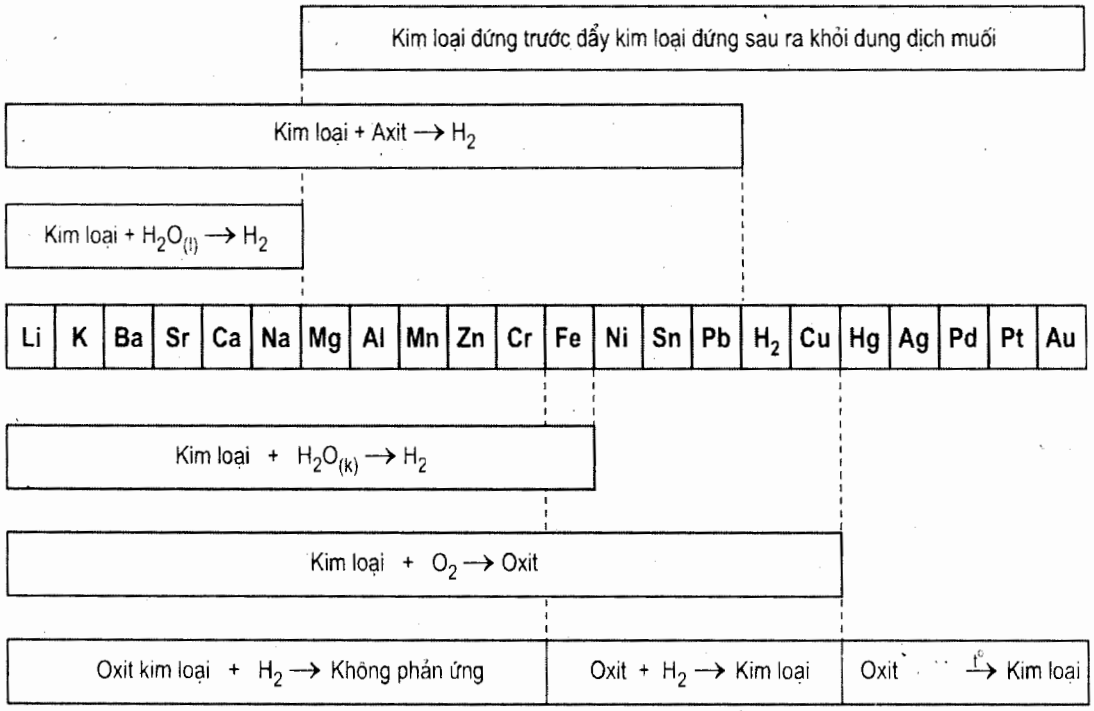
Rõ ràng là các yếu tố về độ tan và nhiệt hoà tan và có lẽ cả yếu tố động học có thể giúp ta giải đáp được một phần câu hỏi nêu ra ở trên. "Phần khác" thể hiện ở phản ứng của Li và các kim loại kiềm với $H_2$ và $O_2$ (bảng 8.3). Hai phản ứng này không xảy ra trong nước, do đó nhiệt hiđrat hoá không có ý nghĩa, chỉ có năng lượng ion hoá và nhiệt thăng hoa đóng vai trò quyết định. Mà năng lượng ion hoá và nhiệt thăng hoa của Li là dương nhất nên phản ứng của nó là kém nhất.

Việc xác định được thế khử chuẩn của Li là âm nhất không chỉ có ý nghĩa là tìm được vị trí đúng của nó trong dãy điện thế, mà còn chỉ hướng cho những nghiên cứu dẫn tới những ứng dụng thực tế. Chẳng hạn, nếu như việc ghép điện cực kẽm với điện cực $MnO_2$ ta được pin "Le Chanche" với sức điện động là 1,5 V, nhưng khi ghép điện cực Li với điện cực $MnO_2$, người ta thu được pin "liti rắn" với sức điện động 3V gấp đôi pin Leclanche. Pin "liti rắn" được dùng cho các máy tính xách tay (xem mục 9.1.2)

### 8.4.3. SỬ DỤNG DÃY ĐIỆN THẾ

Dãy điện thế đã mở rộng dãy hoạt động hoá học của các kim loại, tuy nhiên những quy tắc rút ra từ dãy hoạt động hoá học cũng vẫn đúng với dãy điện thế. Việc ghi nhớ trật tự các

kim loại trong dãy sẽ giúp ta viết đúng các phản ứng của kim loại không chỉ trong dung dịch mà cả trong một số điều kiện khác. Ở hình 8.7 chúng tôi tổng kết một số phản ứng quan trọng của kim loại phối hợp với dãy điện thế và dãy hoạt động hoá học.




**Hình 8.7.** Dãy điện hoá và một số phản ứng của kim loại

Ở hình 8.7, phía trên dãy điện hoá là những phản ứng trong dung dịch, phía dưới dãy điện hoá là những phản ứng không trong dung dịch. Có một số điểm cần chú ý khi sử dụng dãy điện hoá như sau :

- Trong dãy điện thế của các kim loại còn có cả hiđro, mà thế điện cực của hiđro trong điều kiện chuẩn, nghĩa là $[H^+] = 1M$, mới bằng 0,00 V, còn trong nước nguyên chất, $[H^+] = [OH^-] = 1.10^{-7}$ M, thì phản ứng điện cực và thế tương ứng là :

$$2H_2O_{(l)} + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \qquad E = -0,41\ V$$

Như vậy, xét về thế thì các kim loại đứng phía trái hiđro trong dãy điện thế có thế điện cực chuẩn nhỏ hơn – 0,41 V có thể đẩy được hiđro ra khỏi nước. Thí dụ, ta xét phản ứng của natri trong nước :

$$2Na \longrightarrow 2Na^+ + 2e \qquad -E^o = 2,71\ V \text{ (sự oxi hoá)}$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^- \qquad E = -0,41\ V \text{ (sự khử)}$$

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+ + H_2 + 2OH^- \qquad E_{pin} = 2,30\ V$$

mặc dù Li có $\Delta H$ nhiệt thăng hoa và năng lượng ion hoá dương nhất nhưng do nó có năng lượng hiđrat hoá âm nhất, nên tổ hợp lại thì $\Delta G^o$ và do đó $E^o$ của nó âm hơn so với của các kim loại kiềm khác.

Câu hỏi tiếp theo cần giải đáp là " *Vì sao Li có thế khử âm nhất tức có lực khử lớn nhất nhưng lại kém hoạt động hoá học hơn so với các kim loại kiềm khác có lực khử nhỏ hơn (thế khử kém âm hơn) ?*

Chúng ta đã biết, thế khử $E^o$ là mức đo định lượng lực khử của kim loại ở các quá trình xảy ra trong dung dịch nước, vì thế nó chịu sự chi phối của chỉ 3 yếu tố : năng lượng ion hoá, nhiệt thăng hoa và nhiệt hiđrat hoá. Ngoài ra nó không kể đến các yếu tố khác như : yếu tố động học (tốc độ của các quá trình), tính tan và nhiệt hoà tan của sản phẩm ... những yếu tố này cũng góp phần quan trọng đôi khi còn có tác dụng quyết định tới phản ứng hoá học. Thí dụ : có những phản ứng mà $\Delta G < 0$ nhưng tốc độ quá nhỏ nên ta thấy nó không xảy ra (xem mục 8.6.3); Có những kim loại tạo ra sản phẩm không tan bao bọc xung quanh nên không phản ứng tiếp, ...

Để làm thí dụ hãy xét độ tan và nhiệt hoà tan của hiđroxit các kim loại kiềm, sản phẩm phản ứng của kim loại kiềm với nước :

| | LiOH | NaOH | KOH | RbOH | CsOH |
|---|---|---|---|---|---|
| Độ tan trong nước ở 15 °C (mol/l) | 5,3 | 26,4 | 19,1 | 17,9 | 25,8 |
| Độ tan trong nước ở 30 °C (mol/l) | 5,4 | 29,8 | 22,2 | 16,9 | 20,2 |
| Nhiệt hoà tan (kJ/mol) | −20,08 | −43,51 | −55,23 | −61,53 | −70,29 |

Rõ ràng là các yếu tố về độ tan và nhiệt hoà tan và có lẽ cả yếu tố động học có thể giúp ta giải đáp được một phần câu hỏi nêu ra ở trên. "Phần khác" thể hiện ở phản ứng của Li và các kim loại kiềm với $H_2$ và $O_2$ (bảng 8.3). Hai phản ứng này không xảy ra trong nước, do đó nhiệt hiđrat hoá không có ý nghĩa, chỉ có năng lượng ion hoá và nhiệt thăng hoa đóng vai trò quyết định. Mà năng lượng ion hoá và nhiệt thăng hoa của Li là dương nhất nên phản ứng của nó là kém nhất.

Việc xác định được thế khử chuẩn của Li là âm nhất không chỉ có ý nghĩa là tìm được vị trí đúng của nó trong dãy điện thế, mà còn chỉ hướng cho những nghiên cứu dẫn tới những ứng dụng thực tế. Chẳng hạn, nếu như việc ghép điện cực kẽm với điện cực $MnO_2$ ta được pin "Le Chanche" với sức điện động là 1,5 V, nhưng khi ghép điện cực Li với điện cực $MnO_2$, người ta thu được pin "liti rắn" với sức điện động 3V gấp đôi pin Leclanche. Pin "liti rắn" được dùng cho các máy tính xách tay (xem mục 9.1.2)

### 8.4.3. SỬ DỤNG DÃY ĐIỆN THẾ

Dãy điện thế đã mở rộng dãy hoạt động hoá học của các kim loại, tuy nhiên những quy tắc rút ra từ dãy hoạt động hoá học cũng vẫn đúng với dãy điện thế. Việc ghi nhớ trật tự các

Thế của phản ứng khá dương, nghĩa là $\Delta G$ của phản ứng khá âm, vì vậy, natri phản ứng mãnh liệt với nước.

Tuy nhiên, trong thực tế không phải tất cả các kim loại từ Li đến Fe ($E^o$ của $Fe^{2+}/Fe = -0,44$ V) trong dãy điện thế đều đẩy được hiđro ra khỏi nước mà chỉ có các kim loạt hoạt động mạnh như kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ (trừ Mg) có thế điện cực chuẩn nhỏ hơn nhiều so với $-0,41$ V mới đẩy được hiđro ra khỏi nước ở nhiệt độ phòng. Mg, Al, Mn, Zn,Cr, Fe, không phản ứng với nước, mặc dù xét về thế điện cực thì phản ứng phải xảy ra. Nguyên nhân đầu tiên là do yếu tố động học (quá thế, mục 8.6.3), nguyên nhân khác là do ở một số kim loại có một lớp màng oxit mỏng bền chắc bao phủ cản trở phản ứng của chúng với nước. Mg đứng khá xa H ($E^o$ của $Mg^{2+}/Mg$ là $-2,37$ V), nó phản ứng rất chậm với nước lạnh do tạo ra $Mg(OH)_2$) ít tan, nhưng khi đun nóng thì phản ứng xảy ra mạnh hơn.

- Thế chuẩn của $Fe^{2+}/Fe = -0,44$ V chỉ hơi âm hơn thế chuẩn của cặp $H_2O/H_2$ ($-0,41$ V) vì vậy, Fe và các kim loại đứng trước nó đều phản ứng được với hơi nước ở nhiệt độ cao, giải phóng hiđro (hình 8.7).

- Xét về thế thì các kim loại đứng giữa Mg và hiđro trong dãy điện thế thì đẩy được hiđro ra khỏi axit trong nước. Thí dụ, sắt khử được $H^+$ của axit đến $H_2$.

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad -E^o = 0,44\ V$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \qquad E^o = 0,00V$$

$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 \qquad E^o_{pin} = 0,44\ V$$

Tuy nhiên, cần lưu ý những điểm sau : Thứ nhất, nồng độ của $H^+$ phải đủ lớn để thế của phản ứng vượt được quá thế (xem mục 8.6.3)

Thứ hai có một số kim loại không phản ứng được với một số axit vì trên bề mặt của chúng có lớp màng mỏng, bền chắc bảo vệ. Thí dụ, nhôm và crom không phản ứng được với một số axit, đặc biệt chúng bị thụ động hoá bởi axit nitric, nghĩa là nếu các kim loại này đã tiếp xúc với axit nitric thì chúng sẽ không bị oxi hoá sâu vào bên trong kim loại nữa. Nguyên nhân là do nhôm và crom có một lớp màng oxit rất mỏng và bền chắc bảo vệ. Thực tế, chúng ta đã biết rõ, nhôm rất bền với nước nên chúng đã được dùng làm dụng cụ nấu ăn và dùng làm nhiều thiết bị ... Chì chỉ phản ứng với axit clohiđric và axit sunfuric đậm đặc, còn với dung dịch loãng, chì chỉ phản ứng ở trên bề mặt rồi ngừng lại, bởi vì tạo ra lớp muối khó tan là $PbCl_2$ và $PbSO_4$ bao bọc, bảo vệ.

- Các kim loại đứng bên phải hiđro trong dãy điện thế không đẩy hiđro ra khỏi dung dịch axit. Chúng là các kim loại hoạt động yếu. Thí dụ với các kim loại nhóm IB, chẳng hạn như bạc :

$$Ag \longrightarrow Ag^+ + e \qquad -E^o = -0,80\ V$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \qquad E^o = 0,00\ V$$

$$2Ag + 2H^+ \longrightarrow 2Ag^+ + H_2 \qquad E^o_{pin} = -0,80\ V$$

có thế của phản ứng mang dấu âm, nghĩa là $\Delta G^o$ của phản ứng > 0 nên phản ứng không thể tự diễn biến. Chính vì vậy, mà thực tế chúng ta đã biết đồng, bạc, vàng rất bền trong nước, chẳng hạn vàng ở các con tàu đắm tồn tại hàng thế kỉ trong nước mặn mà vẫn không bị ăn mòn.

- Chúng ta cũng cần lưu ý rằng những kim loại hoạt động mạnh như kim loại kiềm, kiềm thổ (trừ Mg) đẩy được hiđro ra khỏi nước, do đó, trên thực tế chỉ các kim loại đứng sau magie trong dãy điện thế mới có thể đẩy kim loại hoạt động yếu hơn ra khỏi dung dịch muối của nó.

- Tuy nhiên, trong thực tế, có những kim loại đứng phía trái nhưng vẫn không đẩy được kim loại đứng phía phải trong dãy điện thế ra khỏi dung dịch. Nguyên nhân của sự không tương quan giữa tiên đoán lí thuyết với thực tế là do lí thuyết dựa vào dãy điện thế. Dãy điện thế được xây dựng trên cơ sở các giá trị thế điện cực chuẩn mà các thế điện cực chuẩn được xác định thuần tuý dựa vào nhiệt động học. Bức tranh hiện thực phức tạp hơn cân bằng nhiệt động học thuần tuý, bởi vì phương pháp thực nghiệm để sắp xếp các kim loại theo dãy điện thế không kể đến các tham số động học của hệ nghiên cứu, nghĩa là không chú ý đến tốc độ của quá trình, mà thực tế thì nhiều phản ứng điện cực xảy ra rất chậm. Ngoài ra cũng thường hay gặp trường hợp kim loại bị phủ lớp oxit bảo vệ nên không đẩy được kim loại đứng sau nó. Thí dụ như trong trường hợp Mg, vì lớp màng oxit bao phủ kim loại đã làm cản trở sự di chuyển của các ion $Mg^{2+}$ từ bề mặt kim loại vào dung dịch. Chính vì vậy, kim loại magie không đẩy được kẽm ra khỏi dung dịch của $Zn^{2+}$.

- Các phản ứng ghi ở dưới dãy điện hoá ở hình 8.7 tuy không xảy ra trong dung dịch nước nhưng vẫn có mối liên quan có tính quy luật đối với thế điện cực của kim loại. Nguyên nhân sâu sa của vấn đề đó là như sau : Phản ứng của kim loại với hơi nước ở nhiệt độ cao giải phóng hiđro và phản ứng của kim loại với oxi đều đặc trưng cho tính khử của kim loại (đều là phản ứng oxi hoá kim loại), vì vậy, những kim loại có thế khử âm hơn thì phản ứng mạnh. Phản ứng của oxit kim loại với $H_2$ và phản ứng nhiệt phân oxit kim loại thành kim loại đều chính là phản ứng khử ion kim loại thành kim loại, vì vậy, những kim loại nào có thế khử kém âm hơn tức ion của nó dễ bị khử hơn, thì sẽ dễ tham gia phản ứng hơn.

Trong ba yếu tố cấu thành thế điện cực, trừ năng lượng hiđrat hoá ra, hai yếu tố còn lại (năng lượng ion hoá và nhiệt thăng hoa) đều có liên quan và ảnh hưởng trực tiếp đến phản

ứng oxi hoá kim loại và phản ứng khử ion kim loại. Nhiệt thăng hoa càng thấp thì nguyên tử kim loại càng dễ tách khỏi mạng tinh thể đi vào tướng hơi. Năng lượng ion hoá càng thấp thì khả năng nhường electron càng cao. Rõ ràng rằng, hai yếu tố này đã quyết định mức độ phản ứng của kim loại không những ở trong mà cả ở ngoài dung dịch.

### 8.4.4. *HOẠT ĐỘNG HOÁ HỌC CỦA PHI KIM

Đối với các phi kim cũng có thể sắp xếp được dãy hoạt động hoá học dựa vào các giá trị thế điện cực chuẩn $E^o$ của chúng. Thí dụ, trong dãy F, Cl, Br, I hoạt động hoá học của các phi kim giảm xuống, nghĩa là khả năng biến các đơn chất phi kim đó thành các ion hiđrat hoá $X^-_{(aq)}$ trong dung dịch nước bị giảm xuống. Như vậy, nếu dựa vào các giá trị thế điện cực chuẩn $E^o$ để thiết lập nên dãy hoạt động hoá học của các phi kim thì tính quy luật sẽ ngược lại với các kim loại, nghĩa là dãy hoạt động hoá học của các phi kim được sắp xếp theo chiều giảm dần giá trị $E^o$. Khi đó, phi kim đứng phía trái có giá trị thế điện cực dương lớn hơn, đẩy được phi kim đứng phía phải có giá trị $E^o$ kém dương hơn ra khỏi dung dịch muối của chúng. Chẳng hạn, clo đẩy được brom ra khỏi dung dịch muối bromua.

$$Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow Br_2 + 2NaCl$$

Nếu xem xét đồng thời hai nửa phản ứng khử :

(a) $Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^-$ $\qquad E^o = 1{,}36$ V

(b) $Br_2 + 2e \longrightarrow 2Br^-$ $\qquad E^o = 1{,}07$ V

Ta thấy, nửa phản ứng (a) có $E^o$ lớn hơn, do đó, khi kết hợp hai nửa phản ứng đó thì (a) được viết theo chiều thuận, còn (b) viết theo chiều nghịch :

$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- \qquad E^o = 1{,}36 \text{ V (sự khử)}$$
$$2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e \qquad -E^o = -1{,}07 \text{ (sự oxi hoá)}$$
$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2Cl^- \qquad E^o_{pin} = 0{,}29 \text{ V}$$

Giá trị thế của phản ứng là dương ($E^o_{pin} > 0$) và phản ứng có $\Delta G^o < 0$ nên phản ứng tự diễn biến. Chính vì vậy mà $Br_2$ được giải phóng ra từ dung dịch muối bromua dưới tác dụng của clo.

Hoạt động hoá học của các phi kim không chỉ được quyết định bởi trị số ái lực electron của nguyên tử phi kim tự do, mà còn được quyết định cả bởi nhiệt thăng hoa (đối với phi kim là chất rắn), nhiệt hoá hơi (đối với phi kim là chất lỏng), năng lượng liên kết của phân tử và nhiệt hiđrat hoá của anion phi kim.

## 8.5. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN THẾ ĐIỆN CỰC VÀ SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN

### 8.5.1. PHƯƠNG TRÌNH NECSTƠ

Ở trên mới xem xét các pin làm việc ở điều kiện tiêu chuẩn nên mới chỉ xác định được sức điện động chuẩn $E^o$ của pin. Tuy nhiên, phần lớn các pin được cấu tạo từ các nửa pin không phải ở trạng thái tiêu chuẩn, thậm chí nếu trước đó ở trạng thái chuẩn, thì sau một thời gian làm việc, nồng độ của các chất cũng đã thay đổi. Như vậy, ta cần xác định sức điện động $E_{pin}$ ở điều kiện không phải tiêu chuẩn. Ta có thể tìm được biểu thức liên hệ giữa sức điện động của pin và nồng độ dựa trên mối liên hệ giữa năng lượng tự do $\Delta G$ và nồng độ.

Đối với phản ứng oxi hoá - khử có dạng tổng quát :

$$n_1Ox1 + n_2Kh2 \rightleftharpoons n_1Kh1 + n_2Ox2$$

Khi phản ứng xảy ra trong dung dịch loãng, ta có hệ thức :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln\frac{C_{Kh1}^{n_1}.C_{Ox2}^{n_2}}{C_{Ox1}^{n_1}.C_{Kh2}^{n_2}} \qquad (8.10)$$

Ở đây $\Delta G$ là biến thiên năng lượng Gip của phản ứng ở điều kiện khác với điều kiện chuẩn, $\Delta G^o$ là biến thiên năng lượng tự do của phản ứng ở điều kiện chuẩn.

$C_{Kh1}$, $C_{Ox2}$, $C_{Ox1}$, $C_{Kh2}$ là nồng độ của các chất Kh1, Ox2, Ox1, Kh2 ở thời điểm xem xét.

Ở tiểu mục 8.2.3 ta đã biết, $\Delta G$, $\Delta G^o$ liên quan đến $E_{pin}$ và $E^o_{pin}$ bởi các hệ thức (8.6 )và (8.7).

Do đó ta có :

$$-nFE_{pin} = -nFE^o_{pin} + RT\ln\frac{C_{Kh1}^{n_1}.C_{Ox2}^{n_2}}{C_{Ox1}^{n_1}.C_{Kh2}^{n_2}} \qquad (8.11)$$

Chia hai vế cho – nF ta được phương trình Necstơ :

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{Kh1}^{n_1}.C_{Ox2}^{n_2}}{C_{Ox1}^{n_1}.C_{Kh2}^{n_2}} \qquad (8.12a)$$

Đặt : $$Q = \frac{C_{Kh1}^{n_1}.C_{Ox2}^{n_2}}{C_{Ox1}^{n_1}.C_{Kh2}^{n_2}}$$

Ta viết được : $$E_{pin} = E_{pin}^{o} - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

Thay R = 8,314 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, F = 96500 C.mol$^{-1}$, T = 298 K và chuyển logarit cơ số e thành logarit thập phân ta được dạng khác của phương trình Necstơ, (8.12b) :

$$E_{pin} = E_{pin}^{o} - \frac{8,314.298}{96484.n}.2,303\lg\frac{C_{Kh1}^{n_1}.C_{Ox2}^{n_2}}{C_{Ox1}^{n_1}.C_{Kh2}^{n_2}}$$

$$E_{pin} = E_{pin}^{o} - \frac{0,059}{n}\lg\frac{C_{Kh1}^{n_1}.C_{Ox2}^{n_2}}{C_{Ox1}^{n_1}.C_{Kh2}^{n_2}} = E_{pin}^{o} - \frac{0,059}{n}\ln Q \qquad (8.12b)$$

Phương trình Necstơ được nhà Hoá lí người Đức tên là W.H.Nernst (1864 – 1941) thiết lập vào năm 1889 khi ông mới 25 tuổi. Ông được giải thưởng Nobel về hoá học năm 1920.

Phương trình Necstơ cho thấy sức điện động của pin phụ thuộc vào nồng độ của các chất. Ở bất kì điều kiện nào chúng cũng gồm hai số hạng. Một số hạng là giá trị ở điều kiện chuẩn. Một số hạng khác là giá trị đặc trưng cho sự sai lệch đối với điều kiện chuẩn do nồng độ của các chất khác với nồng độ chuẩn. Phương trình Necstơ cũng áp dụng được cho thế điện cực, nó có dạng : $E_{dc} = E_o - \frac{0,059}{n}\lg\frac{C_{Kh}}{C_{Ox}}$. (8.13a)

Đôi khi người ta viết thành : $E_{dc} = E_o + \frac{0,059}{n}\lg\frac{C_{Ox}}{C_{Kh}}$ (8.13b)

Trong mọi trường hợp khi mà nồng độ của các chất bị sai lệch đi so với điều kiện chuẩn thì giá trị của thế điện cực và sức điện động của pin đều bị thay đổi. Điều đó có thể làm thay đổi chiều hướng hoặc mức độ diễn biến của phản ứng oxi hoá - khử.

### 8.5.2. HIỆU ỨNG CỦA SỰ THAY ĐỔI NỒNG ĐỘ

Khi thay đổi nồng độ của các chất oxi hoá và chất khử thì thế của mỗi điện cực và sức điện động của pin đều bị thay đổi.

Thí dụ, đối với phản ứng oxi hoá - khử sau :

$$Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cr^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2Cr^{3+}_{(aq)} + Pb_{(r)} \qquad E^o_{pin} = 0,28\,V$$

Áp dụng phương trình (8.12) ta viết được :

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{C^2_{Cr^{3+}}}{C_{Pb^{2+}} . C^2_{Cr^{2+}}}$$

Khi $C_{Cr^{3+}} = C_{Pb^{2+}} = C_{Cr^{2+}}$ (điều kiện chuẩn) thì $E^o_{pin} = 0,28$ V.

Khi $C_{Pb^{2+}} = C_{Cr^{2+}} = 0,10\,mol/l$ và $C_{Cr^{3+}} = 0,01$ mol/l

thì $$E_{pin} = 0,28 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{(0,01)^2}{0,1.(0,1)^2} = 0,31\ V$$

$E_{pin} > E^o_{pin}$ , như vậy phản ứng trên có khả năng xảy ra theo chiều thuận dễ dàng hơn so với ở điều kiện chuẩn. $Pb^{2+}$ oxi hoá được $Cr^{2+}$ dễ dàng hơn (xem mục 8.4).

Khi $C_{Pb^{2+}} = 0,001\ mol/l; C_{Cr^{2+}} = 0,0001\ mol/l$ và $C_{Cr^{3+}} = 1\ mol/l$ thì :

$$E_{pin} = 0,28 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{1^2}{0,001.(0,0001)^2} = 0,28 - 0,32 = -0,04\ V$$

Trong trường hợp này $E_{pin} < 0$, phản ứng trên tự diễn biến theo chiều nghịch, nghĩa là $Cr^{3+}$ lại oxi hoá được Pb kim loại.

*Thí dụ :* Một nhà hoá học dự định làm một pin gồm có điện cực $Zn^{2+}/Zn$ và $2H^+/H_2$ ở điều kiện như sau :

$C_{Zn^{2+}} = 0,01$ M, $C_{H^+} = 2,5$M, $p_{H_2} = 0,30$ atm.

Hỏi sức điện động của pin tạo thành là bao nhiêu ?

*Giải :* Dựa vào $E^o$ của hai điện cực ta viết được phản ứng xảy ra trong pin ở điều kiện chuẩn và tính được $E^o_{pin}$.

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_{2\,(k)} \qquad E^o = 0,000\ V$$

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{2+} \qquad -E^o = 0,76\ V$$

$$2H^+_{(aq)} + Zn_{(r)} \longrightarrow H_{2\,(k)} + Zn^{2+}_{(aq)} \qquad E^o_{pin} = 0,76\,V$$

Đối với phản ứng này ta viết được phương trình Necstơ như sau :

$$E_{pin} = 0,76 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{Zn^{2+}} \cdot p_{H_2}}{C^2_{H^+}}$$

$$E_{pin} = 0,76 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01.0,30}{(2,5)^2} = 0,86 \text{ V}.$$

### 8.5.3. HIỆU ỨNG CỦA SỰ TẠO THÀNH HỢP CHẤT ÍT TAN

Thí dụ, đối với phản ứng sau :

$$Ag_{(r)} + H^+_{(aq)} + I^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgI_{(r)} + \frac{1}{2} H_{2(k)}$$

Ở điều kiện chuẩn, dựa vào $E^o_{(Ag^+/Ag)} = 0,80$ V và $E^o_{(2H^+/H_2)} = 0,0$ V thì Ag không phản ứng được với các dung dịch axit loãng, nhưng thực tế Ag có thể tác dụng với dung dịch HI 1 mol/l giải phóng $H_2$. Nguyên nhân là do AgI tạo thành là hợp chất rất ít tan ($T_{AgI} = 8,3.10^{-17}$) làm cho nồng độ của ion $Ag^+$ giảm rất mạnh dẫn đến E của điện cực cũng giảm rất mạnh và trở nên có giá trị âm nên Ag kim loại khử được ion $H^+$. Thật vậy, áp dụng phương trình Necstơ cho nửa phản ứng :

$$AgI_{(r)} + e \rightleftharpoons Ag_{(r)} + I^-_{(aq)}$$

Vì nồng độ Ag coi là 1 nên ta viết được :

$$E = E^o_{(Ag^+/Ag)} - 0,059 \lg \frac{1}{C_{Ag^+}} = E^o_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg C_{Ag^+}$$

Nếu $C_{I^-} = 1 \text{ mol/l}$ thì $C_{Ag^+} = 8,3.10^{-17}$.

$$E = 0,80 + 0,059 \lg(8,13.10^{-17})$$

$$= 0,80 + 0,059 (-16,08) = -0,15 \text{ V}$$

$E = -0,15 \text{ V} < E^o_{(2H^+/H_2)}$. Theo quy tắc nêu ở mục 8.2.4b, nửa phản ứng của điện cực bạc phải viết theo chiều nghịch, tức là phản ứng đã cho xảy ra theo chiều thuận.

Kết quả tính trên cho thấy : ở 298 K, khi $[I^-] = 1M$, do ion $Ag^+$ tồn tại chủ yếu ở dạng AgI, thế của điện cực bạc không còn bằng 0,8 V mà là – 0,15 V, âm hơn cả thế của

điện cực hiđro chuẩn. Vì vậy, điện cực được kí hiệu là AgI/Ag và thế chuẩn của nó, $E^o_{AgI/Ag} = -0,15$ V.

Nói cách khác ta có thể viết :

$$E^o_{(AgI/Ag)} = E^o_{(Ag^+/Ag)} + 0,059 \lg C_{Ag^+}$$

### 8.5.4. HIỆU ỨNG CỦA SỰ TẠO PHỨC

Hãy xét phản ứng sau :

$$2Ag + 4HCN \rightleftharpoons 2H[Ag(CN)_2] + H_2$$

Dựa vào thế điện cực chuẩn thì Ag không phản ứng được với dung dịch HCN 1mol/l, nhưng thực tế Ag có thể tác dụng với HCN giải phóng $H_2$ là do có sự tạo thành phức chất $[Ag(CN)_2]^-$ :

$$Ag^+ + 2CN^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- \text{ với } K_b = \frac{C_{[Ag(CN)_2]^-}}{C_{Ag^+}.C^2_{CN^-}} = 7.10^{19}$$

Ta hãy giải thích thực tế đó.

Áp dụng phương trình Necstơ cho nửa phản ứng :

$$[Ag(CN)_2]^- + e \rightleftharpoons Ag + 2CN^-_{(aq)}$$

ta viết được :

$$E = E^o_{(Ag^+/Ag)} + 0,059 \lg C_{Ag^+}$$

Khi $C_{[Ag(CN)_2]^-} = C_{CN^-} = 1 \text{ mol/l}$

thì $C_{Ag^+} = \frac{1}{K_b} = \frac{1}{7.10^{19}} = 1,4.10^{-20} \text{ mol/l}$

Vậy $E = E^o_{[Ag(CN)_2]^-/Ag} = 0,80 + 0,059 \lg(1,4.10^{-20})$

$= 0,80 - 1,17 = -0,37$ V

Vì thế điện cực của nửa phản ứng trên âm hơn thế của điện cực hiđro chuẩn, do đó nó tự diễn biến theo chiều nghịch (xem mục 8.2.4b), còn nửa phản ứng $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ thì theo chiều thuận. Tức là Ag đã phản ứng được với dung dịch HCN giải phóng $H_2$.

Ta xét một thí dụ khác, đó là sự "chiết, tách" vàng từ quặng bằng cách cho quặng (đã nghiền nhỏ) tác dụng với dung dịch NaCN (hoặc KCN) và sục liên tục không khí vào hỗn hợp phản ứng. Vàng tan dần ra do tạo thành phức chất $[Au(CN)_2]^-$ tan trong nước :

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Vì $E^o_{(Au^+/Au)} = 1,69V > E^o_{(O_2/OH^-)} = 0,4V$ nên phản ứng trên không tự diễn biến, tức là vàng không thể tan trong nước có mặt của oxi không khí. Nhưng thực tế thì $[Au^+]$ không bằng 1M như ở điều kiện chuẩn mà đã bị giảm đi rất nhiều do tạo phức bền. Điều đó, làm cho thế điện cực của cặp $Au(CN)_2^-/Au$ trở thành kém dương hơn so với $E^o_{O_2/OH^-}$.

Thật vậy, áp dụng phương trình Necstơ ta có :

$$[Au(CN)_2]^- + e \rightleftharpoons Au + 2CN^-_{(aq)}$$

$$E^o_{[Au(CN)_2]^-/Au} = E^o_{(Au^+/Au)} + 0,059 \lg C_{Au^+}$$

Vì $Au^+ + 2CN^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$ với $K_b = \dfrac{[Au(CN)_2]^-}{C_{Au^+} . C^2_{CN^-}} = 2.10^{38}$.

Khi $C_{[Au(CN)_2]^-} = C_{CN^-} = 1 mol/l$, thì

$$C_{Au^+} = \frac{1}{K_b} = \frac{1}{2.10^{38}} = 5.10^{-39} \text{ mol/l}$$

Vậy $E = E^o_{[Au(CN)_2]^-/Au} = 1,69 + 0,059 \lg(5.10^{-39}) = -0,57 \text{ V}$

Vì thế của cặp $Au(CN)_2^-/Au$ kém dương hơn thế của cặp $O_2/OH^-$ nên nửa phản ứng của cặp $Au(CN)_2^-/Au$ tự diễn biến theo chiều nghịch, còn nửa phản ứng của cặp $O_2/OH^-$ thì theo chiều thuận. Tức là oxi không khí oxi hoá được Au trong dung dịch muối xianua.

Từ hai thí dụ trên, ta thấy do sự tạo phức, thế điện cực chuẩn của Ag giảm từ 0,80 V xuống đến –0,37 V, còn của Au giảm từ 1,69 V xuống đến – 0,57 V. Như vậy, thế điện cực chuẩn của Au giảm mạnh hơn hẳn so với thế điện cực chuẩn của Ag. Nguyên nhân là do phức chất $[Au(CN)_2]^-$ bền hơn nhiều so với phức chất $[Ag(CN)_2]^-$. Điều đó có nghĩa là thế điện cực chuẩn của kim loại giảm càng mạnh nếu dạng oxi hoá của nó (cation kim loại) tạo phức chất càng bền.

Ta xét trường hợp, ở đó cả dạng oxi hoá và dạng khử của ion kim loại đều có khả năng tạo phức bền với một phối tử.

Thí dụ cho phản ứng sau :

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$$

Ở điều kiện chuẩn, $E^o_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,77V > E^o_{(I_2/2I^-)} = 0,53$ V nên phản ứng trên tự diễn biến theo chiều thuận, ion $Fe^{3+}$ oxi hoá được ion $I^-$.

Nếu thêm phối tử $CN^-$ vào hỗn hợp phản ứng, khi đó sẽ xảy ra sự tạo thành phức chất :

$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} \text{ với } K_{b,Ox} = \frac{C_{[Fe(CN)_6]^{3-}}}{C_{Fe^{3+}}.C^6_{CN^-}} = 8.10^{43}$$

$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-} \text{ với } K_{b,Kh} = \frac{C_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}{C_{Fe^{2+}}.C^6_{CN^-}} = 8.10^{36}$$

Do đó ta có nửa phản ứng sau :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Áp dụng phương trình Necstơ cho điều kiện chuẩn ta viết được :

$$E^o_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = E^o_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} - 0,059 \lg \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Fe^{3+}}}$$

Ở điều kiện chuẩn : $C_{[Fe(CN)_6]^{3-}} = C_{[Fe(CN)_6]^{4-}} = C_{CN^-} = 1$ mol/l

thì $C_{Fe^{3+}} = \frac{1}{K_{b,Ox}}$ ; $C_{Fe^{2+}} = \frac{1}{K_{b,Kh}}$. Thay vào phương trình Necstơ ta được :

$$E^o_{|Fe(CN)_6|^{3-}/|Fe(CN)_6|^{4-}} = 0,77 - 0,059 \lg \frac{K_{b,Ox}}{K_{b,Kh}} = 0,77 - 0,059 \lg \frac{8.10^{43}}{8.10^{36}}$$

Tính ra : $E^o_{|Fe(CN)_6|^{3-}/|Fe(CN)_6|^{4-}} = 0,36V < E^o_{(I_2/2I^-)}$.

Theo quy tắc nêu ở mục 8.2.4b, nửa phản ứng của cặp $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ tự diễn biến theo chiều nghịch, còn nửa phản ứng của cặp $I_2/2I^-$ tự diễn biến theo chiều thuận :

$$2 \mid Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e$$

$$1 \mid I_2 + 2e \longrightarrow 2I^-$$

$$2Fe(CN)_6^{4-} + I_2 \longrightarrow 2Fe(CN)_6^{3-} + 2I^-$$

Như vậy, khi thêm phối tử $CN^-$ vào hỗn hợp phản ứng thì phản ứng đã cho xảy ra theo chiều nghịch,nghĩa là $I_2$ oxi hoá được $Fe^{2+}$.

Nếu không thêm $CN^-$ mà thêm phối tử 1,10 –phenantrolin (viết tắt là phen) vào hỗn hợp phản ứng thì $Fe^{2+}$ và $Fe^{3+}$ tạo thành các phức $[Fe(phen)_3]^{2+}$ và $[Fe(phen)_3]^{3+}$ tương ứng. Thế chuẩn của cặp phức này là 1,12 V :

$$[Fe(phen)_3]^{3+} + e \rightleftharpoons [Fe(phen)_3]^{2+} \qquad E^o = 1,12 \text{ V}$$

Tương tự như đối với cặp phức $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ ở trên, ta viết được :

$$E^o_{|Fe(phen)_3|^{3+}/|Fe(phen)_3|^{2+}} = 0,77 - 0,059 \lg \frac{K_{b,Ox}}{K_{b,Kh}} = 1,12 \text{ V}$$

$0,059 \lg \frac{K_{b,Ox}}{K_{b,Kh}} = 0,77 - 1,12 < 0$, suy ra $K_{b,Ox} < K_{b,Kh}$ tức là phức của dạng oxi hoá ($[Fe(phen)_3]^{3+}$) kém bền hơn phức của dạng khử ($[Fe(phen)_3]^{2+}$). Thế của cặp $[Fe(phen)_3]^{3+} / [Fe(phen)_3]^{2+}$ lớn hơn thế của cặp $I_2/2I^-$, do đó phản ứng đã cho tự diễn biến theo chiều thuận (ngược với khi tạo phức với $CN^-$) :

$$2[Fe(phen)_3]^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2[Fe(phen)_3]^{2+} + I_2$$

Điều quan trọng rút ra từ các thí dụ trên là sự tạo phức có ảnh hưởng lớn đến thế điện cực của kim loại chuyển tiếp. Sự tăng hay giảm thế khử chuẩn của cặp oxi hoá - khử là tuỳ thuộc vào tỉ số $K_{b,\,Ox}/K_{b,\,Kh}$, tức là vào độ bền tương đối giữa phức của dạng oxi hoá và phức của dạng khử. Nếu phức của dạng oxi hoá bền hơn phức của dạng khử ($K_{b,\,Ox} > K_{b,\,Kh}$) thì thế điện cực giảm (có lợi cho sự oxi hoá). Ngược lại nếu $K_{b,\,Ox} < K_{b,\,Kh}$ thì thế điện cực tăng, có lợi cho sự khử ).

### 8.5.5. HIỆU ỨNG CỦA MÔI TRƯỜNG

Đối với các quá trình oxi hoá - khử có ion $H^+$ hoặc $OH^-$ tham gia thì thế của quá trình phụ thuộc cả vào giá trị pH của môi trường, vì vậy, sự thay đổi pH của dung dịch sẽ ảnh hưởng tới chiều tự diễn biến của phản ứng oxi hoá - khử.

Thí dụ, đối với hai cặp oxi hoá - khử sau :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^o = 1{,}51\ V$$

$$\frac{1}{2}Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^- \qquad E^o = 1{,}36\ V$$

Áp dụng phương trình Necstơ ta viết được :

$$E_{(MnO_4^- + H^+ / Mn^{2+})} = E^o - \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{C_{Mn^{2+}}}{C_{MnO_4^-}.C_{H^+}^8}$$

$$= E^o - \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{C_{Mn^{2+}}}{C_{MnO_4^-}} + \frac{0{,}059\times 8}{5}\lg C_{H^+} = E^o - \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{C_{Mn^{2+}}}{C_{MnO_4^-}} - 0{,}095pH$$

và $$E_{(Cl_2/2Cl^-)} = E^o - 0{,}059\lg C_{Cl^-}$$

Nếu xét ở điều kiện nồng độ dạng oxi hoá và dạng khử của cả hai cặp đều bằng 1 mol/l, thì ta được :

$$E_{(MnO_4^- + H^+ / Mn^{2+})} = E^o - 0{,}095\ pH = 1{,}51 - 0{,}095\ pH\ (V)$$

$$E_{(Cl_2/2Cl^-)} = E^o = 1{,}36\ V$$

Nếu $E_{(MnO_4^- + H^+ / Mn^{2+})} > E_{(Cl_2/2Cl^-)}$ tức là $E^o - 0{,}095\ pH > 1{,}36$ thì $pH < 1{,}58$. Khi đó nửa phản ứng của cặp $MnO_4^- + H^+ / Mn^{2+}$ tự diễn biến theo chiều thuận, nửa phản ứng của cặp $Cl_2/2Cl^-$ theo chiều nghịch, tức là ion $MnO_4^-$ oxi hoá được $Cl^-$ :

$$MnO_4^- + 5Cl^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + \frac{5}{2}Cl_2 + 4H_2O$$

Khi $pH > 1{,}58$ thì $E_{(MnO_4^- + H^+ / Mn^{2+})} < E_{(Cl_2/2Cl^-)}$. Khi đó phản ứng trên xảy ra theo chiều ngược lại, tức là $Cl_2$ oxi hoá ion $Mn^{2+}$ đến $MnO_4^-$.

Trong trường hợp chung, phương trình Necstơ đối với cặp $MnO_4^- + H^+ / Mn^{2+}$ được viết dưới dạng sau :

$$E = E^o + \frac{RT}{5F} \ln \frac{C_{MnO_4^-} . C_{H^+}^8}{C_{Mn^{2+}}}$$

Ta thấy, nếu vừa tăng nồng độ ion $H^+$, vừa tăng nồng độ ion $MnO_4^-$ và tăng nhiệt độ của dung dịch thì thế của cặp oxi hoá - khử đó càng tăng, nghĩa là khả năng oxi hoá của $MnO_4^-$ càng tăng lên.

Do đó, ở phòng thí nghiệm, người ta đã điều chế khí clo bằng cách cho tinh thể $KMnO_4$ tác dụng với dung dịch HCl đậm đặc và đun nóng nhẹ.

## 8.6. SỨC ĐIỆN ĐỘNG VÀ CHIỀU CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

### 8.6.1. SỨC ĐIỆN ĐỘNG CHUẨN CỦA PIN VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Ở mục 8.2.3 ta đã biết, đối với phản ứng oxi hoá - khử ở trạng thái chuẩn, giữa $\Delta G^o$ và $E^o_{pin}$ liên quan với nhau bởi phương trình sau :

$$\Delta G^o = - nF E^o_{pin}$$

Mặt khác, ở mục 2.2 ta đã biết $\Delta G^o$ của phản ứng có liên quan với hằng số cân bằng bởi hệ thức :

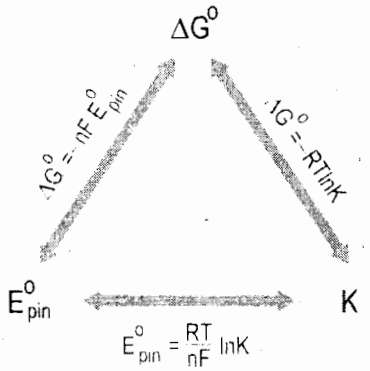
$$\Delta G^o = - RT \ln K_C$$

Phối hợp hai phương trình trên, ta được :

$$-nFE^{o}_{pin} = -RT\ln K_C$$

$$E^{o}_{pin} = \frac{RT}{nF}\ln K_C \qquad (8.14)$$

Hình 8.8 tóm tắt mối tương quan giữa ba tham số nhiệt động của phản ứng là $\Delta G^o$, $E^o_{pin}$ và hằng số cân bằng K, việc sử dụng chúng để *xét chiều của phản ứng oxi hoá - khử ở điều kiện chuẩn.*




a)

| $\Delta G^o$ | K | $E^o_{pin}$ | Phản ứng ở điều kiện tiêu chuẩn |
|---|---|---|---|
| < 0 | > 1 | > 0 | tự diễn biến |
| 0 | 1 | 0 | trạng thái cân bằng |
| > 0 | < 1 | < 0 | không tự diễn biến |

b)

**Hình 8.8** a). Mối liên quan giữa $\Delta G^o$, $E^o_{pin}$ và K.

Biết một đại lượng trong ba đại lượng này có thể xác định được hai đại lượng kia.

b) Dấu của $\Delta G^o$ và của $E^o_{pin}$ xác định chiều phản ứng ở điều kiện chuẩn.

Ở phần nhiệt động học đã biết, để xác định K thì phải biết $\Delta G^o$ mà $\Delta G^o$ được xác định từ giá trị của $\Delta H^o$ và $\Delta S^o$ hoặc từ giá trị năng lượng Gip tạo thành chuẩn $\Delta G^o$ của các chất. Đối với phản ứng oxi hoá - khử, bây giờ chúng ta lại có một phương pháp thực nghiệm để xác định trực tiếp hằng số cân bằng K và biến thiên năng lượng tự do của phản ứng ($\Delta G^o$). Đó là phương pháp đo sức điện động chuẩn của pin ($E^o$). Việc xác định biến thiên năng lượng tự do của phản ứng theo phương pháp này là khá chính xác vì giá trị sức điện động của pin thường đo được với độ chính xác cao.

Nếu thay giá trị các hằng số R = 8,314 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$, F = 96 500 C.mol$^{-1}$ vào phương trình (8.14) và pin hoạt động ở 25 $^oC$ (298 K), rồi chuyển logarit cơ số e thành logarit thập phân thì chúng ta sẽ nhận được một phương trình đơn giản liên hệ giữa $E^o_{pin}$ và K :

$$E^{o}_{pin} = \frac{RT}{nF}\ln K_C = \frac{8,314.298}{n.96\,500}.2,303\lg K_C$$

$$E^o_{pin} = \frac{0,059}{n} \lg K_C \qquad (8.15)$$

Suy ra : $$\lg K_C = \frac{nE^o_{pin}}{0,059} \qquad (8.16a)$$

hay : $$K_C = 10^{\frac{nE^o}{0,059}} \qquad (8.16b)$$

*Thí dụ :* Chì đẩy bạc ra khỏi dung dịch muối của nó theo phương trình phản ứng :

$$Pb + 2Ag^+ \longrightarrow Pb^{2+} + 2Ag$$

Hãy tính K và $\Delta G^o$ của phản ứng ở 25 $^oC$.

*Giải :* Dựa vào bảng 8.1 và phương trình phản ứng trên ta tính được $E^o_{pin}$ :

$$2Ag^+ + 2e \longrightarrow 2Ag \qquad E^o = 0,80\ V$$

$$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e \qquad -E^o = 0,13\ V$$

$$2Ag^+ + Pb \longrightarrow 2Ag + Pb^{2+} \qquad E^o_{pin} = 0,93\ V$$

– Tính K của phản ứng từ $E^o_{pin}$ :

$$\lg K = \frac{nE^o_{pin}}{0,059} = \frac{2.0,93}{0,059} = 31,42 \text{ và } K = 2,6.10^{31}$$

– Tính $\Delta G^o$ của phản ứng từ $E^o_{pin}$

$$\Delta G^o = -nF E^o_{pin} = -2.96500 = -179\ 490\ J = -179,5\ kJ$$

### 8.6.2. SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN VÀ CHIỀU CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Trong thực tế, ta cần xét chiều của phản ứng oxi hoá - khử không những ở điều kiện tiêu chuẩn mà cả ở điều kiện không tiêu chuẩn. Ở điều kiện chuẩn ta sử dụng giá trị $E^o_{pin}$ (mục 8.4.1). Ở điều kiện không tiêu chuẩn ta sử dụng $E_{pin}$ cho bởi phương trình Necstơ (8.12b).

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^{n_1}_{Kh1}.C^{n_2}_{Ox2}}{C^{n_1}_{Ox1}.C^{n_2}_{Kh2}} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{n} \lg Q$$

$E^o_{pin}$ có thể tính được từ các giá trị thế điện cực chuẩn (mục 8.2.4c), tìm các giá trị nồng độ thay vào biểu thức 8.13b ta sẽ tính được $E_{pin}$.

Vì $E_{pin}$ ngược dấu với $\Delta G$, do đó :

*– Nếu $E_{pin} > 0$ phản ứng tự diễn biến theo chiều thuận (còn phải kể đến quá thế, xem mục 8.5).*

*– Nếu $E_{pin} = 0$ phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng.*

*– Nếu $E_{pin} < 0$ phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.*

Thay $E^o_{pin} = \frac{0,059}{n} \lg K$ vào (8.12b) ta được.

$$E_{pin} = \frac{0,059}{n} \lg K - \frac{0,059}{n} \lg Q = \frac{0,059}{n} \lg \frac{K}{Q}$$

Biểu thức trên cho thấy mối quan hệ giữa sức điện động (E) với hằng số cân bằng (K) và tỉ số nồng độ sản phẩm/nồng độ chất đầu (Q).

Để làm thí dụ, hãy xem xét hoạt động của pin kẽm – đồng :

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Vì hoạt độ của Zn và Cu coi bằng 1 nên Q là tỉ số nồng độ của ion $Zn^{2+}$ và ion $Cu^{2+}$ ở thời điểm bất kì : $Q = \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}}$

Thế $E^o_{pin} = 1,10$ V (dương), có nghĩa là phản ứng trên tự diễn biến từ thời điểm mà ở đó $C_{sản\ phẩm} = C_{chất\ đầu} = 1M$ (tức là Q = 1) đến thời điểm mà ở đó $C_{sản\ phẩm} > C_{chất\ đầu}$, (tức là Q >1).

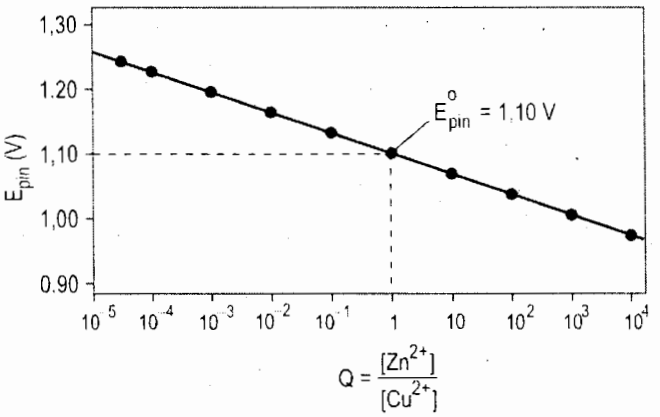
Bây giờ giả sử ta bắt đầu với pin khi Q <1, chẳng hạn $C_{Zn^{2+}} = 1,0.10^{-4}$ M và $C_{Cu^{2+}} = 2,0$ M.

Trường hợp này $E_{pin}$ cao hơn so với thế chuẩn $E^o_{pin}$.

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} = 1,10 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1,0.10^4}{2,0}$$

$$E_{pin} = 1,10 \text{ V} + 0,127 \text{ V} = 1,23 \text{ V}$$

Trong khi pin làm việc $C_{Zn^{2+}}$ tăng lên dần (do điện cực Zn tan dần), còn $C_{Cu^{2+}}$ thì giảm dần (do Cu kết tủa vào điện cực Cu). Mặc dù quá trình thay đổi là nhỏ, nhưng nếu ta chú ý tới phương trình (8.12) ta có thể nhận thấy được 4 giai đoạn chung trong sự hoạt động của pin. Hình 8.10 chỉ ra 3 giai đoạn đầu tiên trong 4 giai đoạn :




**Hình 8.9.**
Quan hệ giữa $E_{pin}$ và Q của pin Zn–Cu

– Giai đoạn $Q < 1$ và $E_{pin} > E^o_{pin}$ :

Khi pin bắt đầu làm việc thì $Q < 1$ (do $C_{Cu^{2+}} > C_{Zn^{2+}}$) nên $E_{pin} > E^o_{pin}$. Khi pin tiếp tục làm việc, $C_{Zn^{2+}}$ tăng dần, $C_{Cu^{2+}}$ giảm dần, Q lớn dần và $E_{pin}$ giảm dần, nhưng $E_{pin}$ vẫn lớn hơn $E^o_{pin}$.

– Tại thời điểm $Q = 1$ và $E_{pin} = E^o_{pin}$

Ở thời điểm $C_{Cu^{2+}} = C_{Zn^{2+}}$, $Q = 1$ thì $E_{pin} = E^o_{pin}$.

– Giai đoạn $Q > 1$ và $E_{pin} < E^o_{pin}$ :

$C_{Zn^{2+}}$ tiếp tục tăng, $C_{Cu^{2+}}$ tiếp tục giảm làm cho $Q > 1$ và $E_{pin} < E^o_{pin}$

– Giai đoạn $Q = K$ và $E_{pin} = 0$

$C_{Zn^{2+}}$ tăng dần, $C_{Cu^{2+}}$ giảm dần đến một lúc nào đó, đại lượng : $\frac{0,0595}{2} \lg Q = E^o_{pin}$ có nghĩa là $E_{pin} = 0$. Lúc này *hệ đạt trạng thái cân bằng*. Năng lượng Gip không được giải phóng nữa, pin không làm việc được nữa. Ở thời điểm đó, ta nói pin "chết". Khi đó phương trình (8.12) trở thành :

$$0 = E^o_{pin} - \frac{0,059}{2} \lg K$$

Ta được $$E^o = \frac{0,059}{2} \lg K$$

Phương trình này đồng nhất với phương trình (8.15) mà ta đã nhận được từ $\Delta G^o$ ở mục 8.6.1.

Ta tính K đối với pin kẽm - đồng ($E^o_{pin} = 1,10$ V) :

$$1,10 = \frac{0,059}{2} \lg K \rightarrow K = 1,45.10^{37}$$

Vì Q = K ta có : $Q = C_{Zn^{2+}} / C_{Cu^{2+}} = 1,45.10^{37}$

Như vậy, pin kẽm - đồng có thể làm việc đến khi tỉ số $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ trở thành rất lớn.

Điều quan trọng cần ghi nhận là trong quá trình làm việc, thế của pin giảm dần cho tới khi bằng không (khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng), nghĩa là tới lúc pin chết.

Nếu xét sự liên quan giữa thế của pin với tỉ số Q/K ta sẽ thấy :

– Nếu Q/K < 1, $E_{pin} > 0$ : Phản ứng đã viết xảy ra theo chiều thuận, tỉ số $\frac{Q}{K}$ càng nhỏ $E_{pin}$ càng lớn và công do pin sản ra càng lớn.

– Nếu Q/K = 1, $E_{pin} = 0$ : Pin ở trạng thái cân bằng và có thể làm việc không lâu nữa.

– Nếu Q/K >1, $E_{pin} < 0$ : Pin hoạt động theo chiều ngược lại. Phản ứng ngược xảy ra và pin làm việc cho đến khi Q/K = 1, hệ đạt trạng thái cân bằng.

### 8.6.3.* YẾU TỐ ĐỘNG HỌC

Ở trên ta đã biết, về mặt nhiệt động học, nếu E >0, nghĩa là $\Delta G < 0$ thì về nguyên tắc, phản ứng có khả năng tự diễn biến. Chẳng hạn, các kim loại có thế khử âm thì có khả năng khử ion $H^+$, hoặc khử được ion của bất kì kim loại nào có thế dương hơn ở điều kiện tiêu chuẩn trong dung dịch nước. Tuy nhiên, thực tế không hoàn toàn như thế. Không phải cứ $\Delta G$ càng có giá trị âm thì tốc độ của phản ứng càng lớn, phản ứng càng nhanh đạt tới trạng thái cân bằng. Bởi vì $\Delta G$ không cho ta biết con đường chi tiết mà sự khử phải trải qua và cũng không có một mối liên quan nào giữa tốc độ đạt tới cân bằng và vị trí cân bằng. Do đó, không có những quy tắc chung đầy đủ nào cho phép tiên đoán được trường hợp nào tốc độ phản ứng xảy ra đủ nhanh, mà có nhiều yếu tố khác nhau chi phối tốc độ phản ứng (chương 5). Dưới đây ta xét một vài yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng oxi hoá - khử.

*a) Quá thế*

Khi nghiên cứu các phản ứng oxi hoá – khử, người ta nhận thấy rằng: Thế của phản ứng (E) phải vượt quá 0 tới một giá trị nào đó, thì phản ứng mới xảy ra với tốc độ đủ lớn. Hiện tượng đó gọi là quá thế. Giá trị của quá thế đối với các phản ứng khác nhau là không giống nhau, nhưng thường vào khoảng 0,6 V.

Thí dụ : Chỉ kim loại nào có $E^o < -0,6$ V mới khử được ion $H^+$ với tốc độ khá rõ ở điều kiện tiêu chuẩn.

Sự tồn tại của quá thế đã giải thích vì sao một số kim loại khử được axit chứ không khử được nước. Những kim loại đó (bao gồm cả Fe, Cr, Zn, ... ) đều có thế khử âm, nhưng thế khử của chúng không đủ để vượt qua quá thế trong dung dịch trung tính (pH = 7). Hiệu số $E_{2H^+/H_2} - E_{Fe^{2+}/Fe}$ sẽ tăng lên trong môi trường axit vì $E_{2H^+/H_2}$ sẽ dương hơn. Khi hiệu số đó vượt được quá thế thì phản ứng khử của kim loại sẽ xảy ra với tốc độ thấy được.

*Thí dụ 1 :* Hãy xét xem Fe có bị oxi hoá nhanh thành $Fe^{2+}$ trong dung dịch có pH =7 ở 25 $^oC$ không?

*Giải :*

Trước tiên, phải tính thế của phản ứng oxi hoá - khử trong điều kiện đã cho. Phương trình Necstơ đối với phản ứng :

$$Fe_{(r)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(k)}$$

$$E = E^o - \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{H_2} . C_{Fe^{2+}}}{C^2_{H^+}}$$

Thay $p_{(H_2)} = 1atm$, $C_{H^+} = 10^{-7}M$ (vì pH = 7) và $E^o$ của phản ứng = 0,44 V (vì $E^o_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$ và $E^o_{(2H^+/H_2)} = 0,00V$ ) vào ta được :

$$E = 0,44 - 0,0295.\lg \frac{C_{Fe^{2+}}}{10^{-14}}$$

Nếu $C_{Fe^{2+}} = 1M$, thì :

$$E = 0,44 - 0,0295.14 = 0,027 \text{ V.}$$

Mặc dù là E > 0, nhưng nó nhỏ hơn nhiều so với quá thế là 0,6 V, do đó phản ứng xảy ra với tốc độ không đáng kể, nghĩa là Fe không phản ứng với nước.

*Thí dụ 2.* Hãy xét xem Fe có bị oxi hoá nhanh thành $Fe^{2+}$ trong dung dịch HCl 5M ở 25 $^oC$ không ?

*Giải :*

Tính tương tự đối với thí dụ 1 nhưng trong $C_{H^+} = 5M$, ta được.

$$E = 0,44 - 0,0295.\lg \frac{1}{5^2} = 0,481 \text{ V.}$$

Thế của phản ứng E = 0,481 V lớn hơn 0 khá nhiều, nhưng vẫn còn nhỏ hơn quá thế, nên phản ứng của Fe với HCl 5M tuy đã xảy ra với tốc độ thấy được nhưng vẫn còn chậm.

Quá thế là một hiện tượng phức tạp mà không phải đối với mọi trường hợp đã được giải thích một cách tường tận, nhất là đối với các phản ứng xảy ra trong hệ dị thể như trong pin hoặc trong thùng điện phân (xem mục 9.2.2). Trong hệ đồng thể, người ta thường dựa vào cơ chế phản ứng để giải thích hiện tượng quá thế. Đối với những phản ứng mà sự chuyển một electron xảy ra ở lớp electron bên ngoài và trong quá trình đó không xảy ra sự thay đổi cấu phối trí của các trung tâm oxi hoá - khử (tức các nguyên tử chịu sự thay đổi số oxi hoá) thì sự chuyển đó có thể nhanh và logarit tốc độ thường tỉ lệ với hiệu các thế chuẩn : cân bằng càng có lợi thì tốc độ phản ứng cũng càng nhanh. Thí dụ, phản ứng chuyển electron sau :

$$[\overset{II}{Fe}(CN)_6]^{4-} + [\overset{IV}{Ir}\,Cl_6]^{2-} \rightleftharpoons [\overset{III}{Fe}(CN)_6]^{3-} + [\overset{III}{Ir}\,Cl_6]^{3-} \qquad E^o = 0{,}506\ V$$

Ở 25 °C có hằng số cân bằng khoảng $4.10^8$ và hằng số tốc độ khoảng $10^5.mol^{-1}.s^{-1}$.

Những phản ứng mà sự chuyển electron đi kèm với sự thay đổi cấu phối trí của các trung tâm oxi hoá - khử thì tốc độ chung còn phụ thuộc vào tốc độ thế ở cầu phối trí. Chẳng hạn, tốc độ phản ứng chuyển electron sau chậm là do nó bị giới hạn bởi tốc độ thế $H_2O$ phối trí với $Cr^{3+}$ bằng $Cl^-$ (xem mục 8.1.2).

$$[\overset{III}{Co}Cl(NH_3)_5]^{2+}_{(aq)} + [\overset{II}{Cr}(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 5H_3O^+ \longrightarrow [\overset{II}{Co}(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + [\overset{III}{Cr}Cl(H_2O)_5]^{2+}_{(aq)} + 5NH_4^+$$

Những phản ứng chuyển electron nhưng biến thiên số oxi hoá ở chất oxi hoá và ở chất khử khác nhau cũng thường là quá trình chậm, bởi vì ở các phản ứng đó sự chuyển electron xảy ra phải qua nhiều giai đoạn.

Các phản ứng oxi hoá - khử theo cơ chế chuyển nguyên tử cũng thường xảy ra qua nhiều phản ứng cơ sở, vì vậy, được quyết định bởi giai đoạn chậm nhất của cả quá trình (xem thí dụ ở mục 8.1.3).

Quá trình hình thành các phân tử $O_2$, $N_2$, $H_2$ thường có năng lượng hoạt hoá lớn, do đó những phản ứng có sự hình thành và phân huỷ chúng thường có tốc độ chậm.

*b) Sự che phủ bề mặt kim loại*

Khi xét phản ứng oxi hoá – khử của kim loại, trong nhiều trường hợp ta cần chú ý đến một thực tế là có nhiều phản ứng có E khá lớn, vượt cả quá thế nhưng thực tế vẫn không xảy ra. Đó thường là do các lớp chất bền vững che phủ bề mặt kim loại (xem mục 8.4.3). Ta hãy xét thí dụ sau : bình thường thì Mg không phản ứng với nước ở 25 °C, nếu cạo sạch bề mặt thì nó phản ứng được với nước (ở pH = 7) :

$$Mg_{(r)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(k)}$$

Ta có : $$E = E^o - \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{(H_2)} . C_{Mg^{2+}}}{C^2_{H^+}}$$

Thay $E^o = 2,36$ V ; $p_{H_2} = 1$ mol/l ; $C_{H^+} = 10^{-7}$ mol/l ta được :

$$E = 2,36 - 0,0295.14 = 1,95 \text{ V}$$

Vì E > quá thế (0,6 V) nhiều nên thoạt đầu Mg phản ứng khá mạnh với nước, nhưng do lớp $Mg(OH)_2$ ít tan che phủ nên phản ứng dần dần chậm lại.

## 8.7.* SỰ BỀN OXI HOÁ - KHỬ TRONG NƯỚC

Ion hoặc phân tử có thể bị phân huỷ bởi bất kì một tiểu phân khác có mặt trong dung dịch. Do đó, khi xem xét độ bền của một tiểu phân trong dung dịch, chúng ta cần chú ý đến mọi tiểu phân khác như : dung môi, chất tan và các chất tan khác kể cả $O_2$ hoà tan.

### 8.7.1. XÂY DỰNG MIỀN BỀN NHIỆT ĐỘNG CỦA NƯỚC

Nước cũng có thể hoạt động như một tác nhân khử, khi đó, nó bị oxi hoá thành $O_2$ theo nửa phản ứng :

$$2H_2O_{(l)} \longrightarrow 4H^+_{(aq)} + O_{2(k)} + 4e$$

Viết theo chiều nghịch ta được nửa phản ứng khử (mục 8.3.1) :

$$O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} + 4e \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad E^o = 1,23 \text{ V} \quad (a)$$

Nước có thể phản ứng như một chất oxi hoá, khi đó nó bị khử đến $H_2$ :

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_{2(k)} + 2OH^- \qquad E^o = 0,0 \text{ V} \quad (b)$$

Hay $$2H^+ + 2e \longrightarrow H_{2(k)}$$

Các tiểu phân được coi là bền về mặt nhiệt động học trong nước cần phải có thế khử nằm giữa hai giới hạn xác định bởi hai quá trình khử và oxi hoá nước.

Đối với sự oxi hoá - khử khái niệm về : **miền bền nhiệt động của nước** (*để đơn giản ta gọi là miền bền của nước)* là rất tiện dụng (hình 8.10). Miền bền vững của nước bao gồm các thế khử và pH ở đó nước bền về mặt nhiệt động học đối với sự oxi hoá và sự khử.

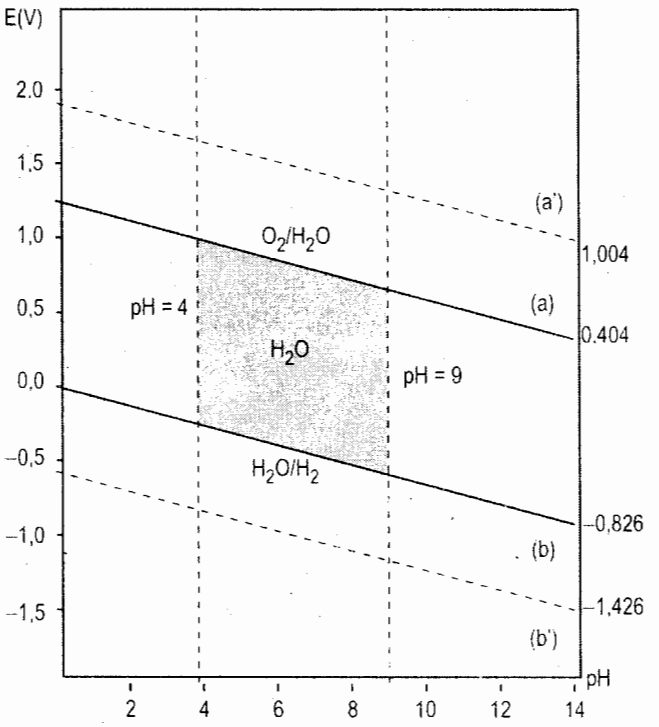
Chúng ta nhận được hai đường giới hạn của miền bền bằng cách vẽ đồ thị sự phụ thuộc của E vào pH đối với hai nửa phản ứng của nước đã nêu ở trên như sau :

Phương trình Necstơ đối với nửa phản ứng (a) : $E = E^o + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} . C_{H^+}^4$

Nếu áp suất riêng phần của oxi là 1 atm ở 25 °C thì ta có phương trình đường thẳng :

$$E = 1,23 - 0,059pH$$

Đường thẳng ứng với phương trình trên biểu diễn sự phụ thuộc thế khử E của cặp $O_2/H_2O$ vào pH. Đó là đường dốc nét liền phía trên (đường *a* ở hình 8.10). Nó được gọi là đường giới hạn trên của miền bền.




**Hình 8.10** Miền bền vững của nước

Trục thẳng đứng là thế khử của các cặp oxi hóa – khử. Trục nằm ngang là giá trị pH của môi trường.

Những cặp có E ở phía trên đường $E(O_2/H_2O)$ có thể oxi hoá được nước. Những cặp có E ở phía dưới đường $E(H_2O/H_2)$ có thể khử được nước.

Đường dốc nét đứt --- là giới hạn có kể đến quá thế.
2 đường thẳng đứng nét đứt chỉ khoảng pH bình thường đối với nước thiên nhiên.

Đối với sự khử nước đến $H_2$ xảy ra theo nửa phản ứng (b) ta có :

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{C_{H^+}^2}$$

Nếu áp suất riêng phần của $H_2$ bằng 1 atm ở 25 °C thì ta có phương trình đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc thế khử E của cặp $2H^+/H_2$ (chính là cặp $H_2O/H_2$) vào pH :

$$E = -0,059pH$$

Đó là đường dốc nét liền phía dưới (đường *b* ở hình 8.10). Nó được gọi là đường giới hạn dưới của miền bền.

## 8.7.2. SỬ DỤNG MIỀN BỀN CỦA NƯỚC

Giữa hai đường thẳng song song *a* và *b* đó là miền bền của nước (đầy đủ là miền bền nhiệt động của nước), có nghĩa là nước trơ về phương diện oxi hoá - khử (không bị oxi hoá, không bị khử bởi chất oxi hoá, hoặc chất khử mà thế khử của các cặp (Ox/Kh) đó thuộc vùng này. Nói một cách khác, những cặp oxi hoá - khử bền về mặt nhiệt động trong nước là những cặp có thế khử nằm giữa hai đường giới hạn $E_{O_2/H_2O}$ và $E_{H_2O/H_2}$. Những cặp oxi hoá - khử có thế khử nằm ngoài vùng đó thì không bền. Những cặp đó gồm chất oxi hoá rất mạnh (thế khử của cặp Ox/Kh của nó nằm phía trên đường tạo thành $O_2$ (đường *a*) hoặc các chất khử rất mạnh, thế khử của cặp Ox/Kh của nó nằm phía dưới đường tạo thành $H_2$ (đường *b*). Miền bền của nước thiên nhiên được giới hạn thêm bởi hai đường thẳng đứng với pH = 4 và pH = 9 là khoảng pH thường thấy đối với nước hồ, ao, sông, suối.

*Thí dụ 1 :* Sự khử bởi nước

Khử bởi nước tương đương với oxi hoá nước (phản ứng (a) ở mục 8.7.1) là rất đáng chú ý trong công nghiệp và trong sinh học, trước hết là trong quá trình điện phân tạo thành $H_2$, $O_2$ và trong sự quang tổng hợp của cây xanh.

Giá trị dương rất lớn $E^o$ = + 1,23 V của sự oxi hoá nước cho thấy nước là một chất khử không mạnh, chỉ những chất oxi hoá tương đối mạnh, chẳng hạn như $Co^{3+}_{(aq)}$ có $E^o(Co^{3+}/Co^{2+})$ = +1,82 V, mới bị khử bởi nước giải phóng $O_2$ :

$$4Co^{3+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow 4Co^{2+}_{(aq)} + O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} \qquad E^o = 0{,}59\ V$$

Giá trị $E^o$ đó rất gần với quá thế đã nêu ở mục 8.6.3 nên phản ứng xảy ra với tốc độ thấy được. Bởi vì phản ứng sinh ra $H^+$ nên dung dịch trung tính, hoặc bazơ sẽ có lợi vì giảm được nồng độ $H^+$. Thật vậy : Nếu dung dịch trung tính, pH = 7 thì $E_{O_2/H_2O}$ = 0,817 V (tính theo phương trình của đường thẳng *a* hoặc xác định từ giao điểm của đường pH = 7 với đường thẳng *a*) nên thế của phản ứng trên sẽ là : E = 1,82 – 0,817 ≈ 1V ; Nếu pH = 14 thì $E_{O_2/H_2O}$ = 0,404 V (tính hoặc xác định bằng đồ thị) nên thế của phản ứng trên sẽ là : E = 1,82 – 0,404 V ≈ 1,42 V. Cả hai trường hợp, E đều lớn hơn quá thế rất nhiều, do đó phản ứng sẽ diễn ra với tốc độ lớn hơn.

*Thí dụ 2 :* Sự oxi hoá bởi nước

Phản ứng của các kim loại với nước trong nước nguyên chất hay trong dung dịch axit chính là phản ứng oxi hoá kim loại bởi nước hoặc bởi ion hiđro, bởi vì phương trình tổng quát thuộc một trong các dạng sau :

$$M_{(r)} + nH_2O_{(l)} \longrightarrow M^{n+}_{(aq)} + \frac{n}{2}H_{2(k)} + nOH^-_{(aq)}$$

$$M_{(r)} + nH^+_{(aq)} \longrightarrow M^{n+}_{(aq)} + \frac{n}{2}H_{2(k)}$$

Theo giản đồ ở hình 8.10, khi thế khử chuẩn $E^o$ của kim loại mà âm thì kim loại bị oxi hoá bởi $H^+$ trong dung dịch axit 1M giải phóng $H_2$. Chỉ những kim loại có thế âm hơn – 0,413 V thì mới bị oxi hoá bởi nước (pH = 7), giải phóng $H_2$. Giá trị – 0,413 V tính theo phương trình của đường thẳng *b* hoặc xác định từ giao điểm của đường pH = 7 với đường thẳng *b*. Tuy nhiên, vai trò của quá thế cần luôn được xem xét.

### 8.7.3. ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ THẾ

Trong thực tế, do quá thế của phản ứng oxi hoá - khử có nước tham gia (yếu tố động học) nên miền bền thực của nước được mở rộng hơn hẳn so với miền bền được xác định ở trên. Hai đường dốc nét đứt, đường trên (*a'*) cao hơn 0,6 V so với đường $E_{(O_2/H_2O)}$, đường dưới (*b'*) thấp hơn đường $E_{(H_2O/H_2)}$ là 0,6 V, mới là những đường giới hạn sát thực hơn đối với miền bền vững của nước. Nói một cách khác, miền bền của các tác nhân oxi hoá hoặc khử trong dung dịch nước cũng được mở rộng ra như vậy. Kết quả là nhiều chất oxi hoá và chất khử vẫn có thể sử dụng trong dung dịch nước do tác động của yếu tố động học này, mặc dù nếu xét về mặt nhiệt động học thì các chất oxi hoá hoặc các chất khử đó không thể tồn tại trong dung dịch nước. Thí dụ, ion $MnO_4^-$ với $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ = 1,51 V, clo có $E^o_{(Cl_2/2Cl^-)}$ = 1,36 V, thậm chí cả nước oxi già có $E^o_{(H_2O_2/H_2O)}$ = 1,77 V đều nằm dưới đường *a'* nên vẫn không oxi hoá được nước mà vẫn được dùng làm chất oxi hoá trong dung dịch nước. Còn Fe, Zn, Cr, Mn ... có $E^o$ nằm trên đường b' (hình 8.10) nên cũng không khử được $H_2O$, tức là vẫn bền trong nước.

Như vậy, những chất khử có thế khử nằm dưới đường dốc b' của hình 8.10 có thế khử nước thành $H_2$ với tốc độ đủ nhanh và những chất oxi hoá có thế khử nằm cao hơn đường a' của hình 8.10, có khả năng oxi hoá nước thành $O_2$ với tốc độ đủ nhanh thì không thể tồn tại trong dung dịch nước. Điều này hoàn toàn tương tự như hiệu ứng san bằng của nước (xem mục 7.6) đối với axit – bazơ.

## 8.8.* CÁC GIẢN ĐỒ DỮ KIỆN THẾ

Một số giản đồ *dữ kiện thế* tổng kết về độ bền nhiệt động tương đối của một dãy các hợp chất, trong đó nguyên tố ở các trạng thái oxi hoá khác nhau. Mỗi một giản đồ có một ứng dụng riêng.

## 8.8.1. GIẢN ĐỒ LATIMER

Giản đồ sự khử - thế khử đơn giản nhất đã được đưa ra bởi Wendell Latimer, một trong những người dẫn đầu việc áp dụng nhiệt động học trong Hoá học Vô cơ. Giản đồ sử dụng kí hiệu :

$$\overset{\pm m}{Ox} \quad \overset{E^o,V}{—} \quad \overset{\pm n}{Kh}$$

Ở đây Ox và Kh là dạng oxi hoá và dạng khử của nửa phản ứng khử, $\pm m$ và $\pm n$ là số oxi hoá của nguyên tố, $E^o$ là thế khử chuẩn của nửa phản ứng đó (tính ra von).

Thí dụ : Kí hiệu $\overset{+7}{Cl}O_4^- \overset{+1,20}{——} \overset{+5}{Cl}O_3^-$ là tương ứng với nửa phản ứng sau :

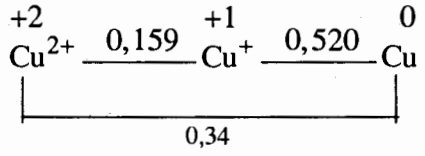
$$ClO^-_{4(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e \longrightarrow ClO^-_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad E^o = +\,1{,}20\ V$$

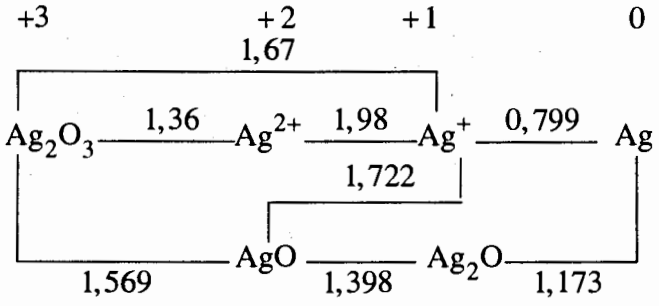
Còn với kí hiệu $H\overset{+1}{Cl}O \overset{+1,63}{——} \overset{0}{Cl_2}$ là tương ứng với nửa phản ứng sau :

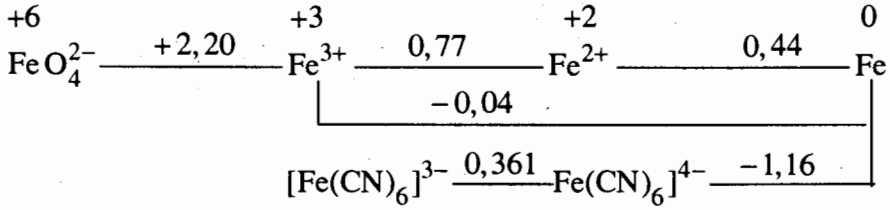
$$2HClO_{aq} + 2H^+_{(aq)} + 2e \longrightarrow Cl_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} \qquad E^o = +\,1{,}63\ V$$

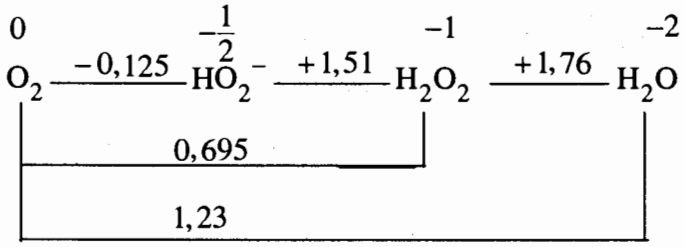
Nếu một nguyên tố có thể tồn tại ở một số trạng thái oxi hoá thì biểu diễn các thế chuẩn tra được từ các bảng tra cứu riêng rẽ thành một dãy theo các nửa phản ứng dưới dạng giản đồ Latimer sẽ rất thuận lợi và cho ta những thông tin rất có ích.

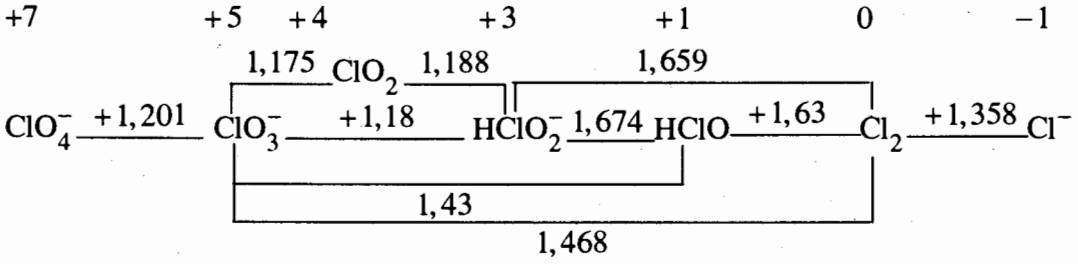
Thí dụ giản đồ Latimer đối với đồng, bạc, sắt, mangan, oxi, clo trong dung dịch axit (pH = 0) như sau :

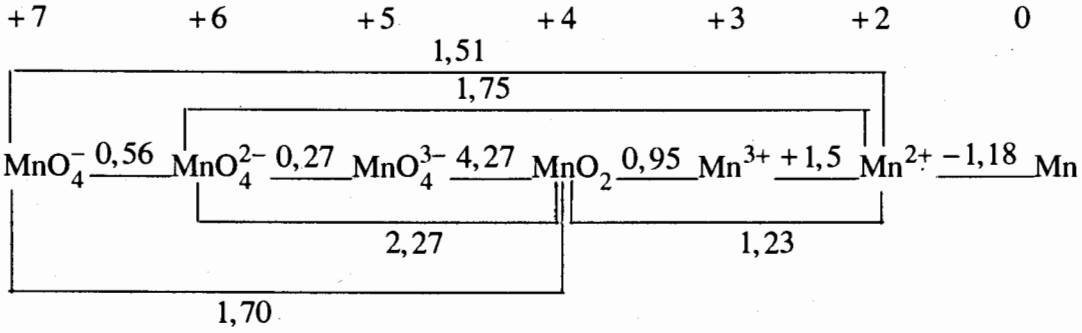


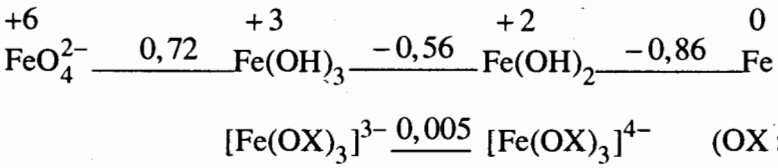


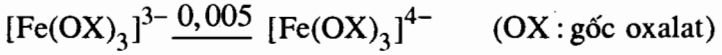



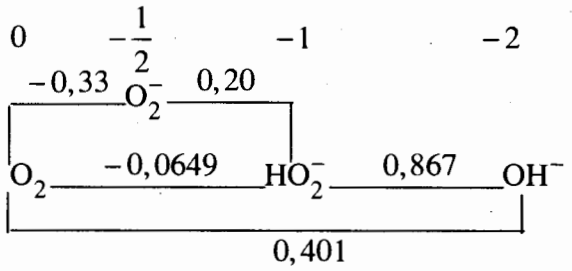



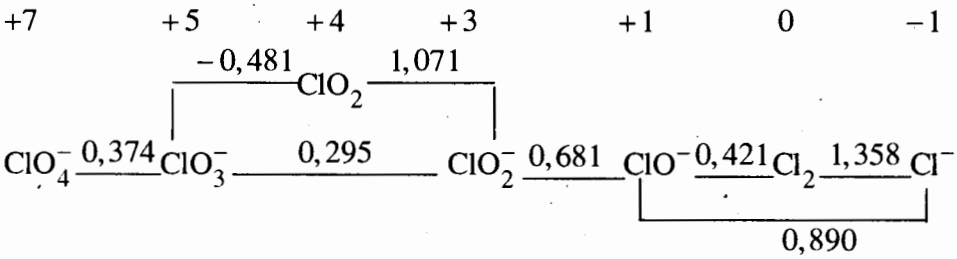

Giản đồ Latimer đối với sắt, oxi, clo trong dung dịch kiềm (pH = 14) như sau :




(OX : gốc oxalat)




Từ giản đồ Latimer của một nguyên tố trong hai môi trường ta thấy, đối với một vài trường hợp có sự khác nhau rất rõ giữa dung dịch axit và dung dịch bazơ, chẳng hạn như đối với oxoanion của photpho :

Trong dung dịch axit :

$$\overset{+5}{H_3PO_4} \xrightarrow{-0,28} \overset{+3}{H_3PO_3} \xrightarrow{-0,50} \overset{+1}{H_3PO_2} \xrightarrow{-0,508} \overset{0}{P} \xrightarrow{-0,063} \overset{-3}{PH_3}.$$

Trong dung dịch bazơ : $PO_4^{3-} \xrightarrow{-1,12} HPO_3^{2-} \xrightarrow{-1,57} H_2PO_2^- \xrightarrow{-2,05} P \xrightarrow{-0,89} PH_3$

Thí dụ này minh chứng cho một nhận xét quan trọng chung cho các oxoanion. Khi sự khử chúng đòi hỏi loại bớt oxi thì cần tiêu tốn $H^+$, vì thế tất cả các oxoanion trong môi trường axit là chất oxi hoá mạnh hơn trong môi trường kiềm.

### 8.8.2. ỨNG DỤNG CỦA GIẢN ĐỒ LATIMER

*a) Dự đoán trạng thái oxi hoá bền của nguyên tố*

Điều quan trọng nhất có thể rút ra từ giản đồ Latimer là thấy được trạng thái oxi hoá nào của nguyên tố là không bền và trạng thái nào là bền đối với sự tự oxi hoá - khử và hướng của sự chuyển hoá giữa chúng.

Ta hãy xét hai nửa phản ứng cạnh nhau trong giản đồ Latimer :

$$A \xrightarrow{E^\circ(A/B)} B \xrightarrow{E^\circ(B/C)} C$$

Khi ghép thành một phản ứng hoàn chỉnh thì xảy ra hai trường hợp :

(1) Nếu $E^o$ (B/C) > $E^o$ (A/B) thì nửa phản ứng của cặp B/C tự diễn biến theo chiều thuận, còn nửa phản ứng của cặp A/B - theo chiều nghịch (mục 8.3.2). Điều đó cho thấy B là tiểu phân kém bền, nó có khả năng tự oxi hoá - khử thành A với số oxi hoá cao hơn và C với số oxi hoá thấp hơn. Người ta gọi đó là sự "*dị phân*" (disproportionation).

(2) Nếu $E^o$ (B/C) < $E^o$ (A/B) thì nửa phản ứng của cặp B/C tự diễn biến theo chiều nghịch, còn nửa phản ứng của cặp A/B - theo chiều thuận. Điều đó có nghĩa : B là tiểu phân bền, tiểu phân A với số oxi hoá cao hơn sẽ phản ứng với tiểu phân C có số oxi hoá thấp hơn để tạo ra B với số oxi hoá trung gian. Người ta gọi đó là sự *"hợp phân"* (comproportionation).

*Thí dụ về sự dị phân*

*Thí dụ 1* : Từ giản đồ Latimer của Cu (mục 8.8.1) ta thấy : $E^o(Cu^+/Cu) = 0,52$ V và $E^o(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,16$ V nên cả hai ion $Cu^{2+}$ và $Cu^+$ đều nằm trong miền bền của nước, $Cu^+$ không oxi hoá và không khử được nước. Mặc dù vậy, $Cu^+$ vẫn là không bền trong dung dịch nước, bởi vì $E^o(Cu^+/Cu) > E^o(Cu^{2+}/Cu^+)$ nên $Cu^+$ có thể chịu sự dị phân :

$$Cu^+_{(aq)} + Cu^+_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)} \quad E^o = 0,36 \text{ V}$$

Chúng ta có thể thấy bức tranh định lượng hơn về vị trí cân bằng của phản ứng trên dựa vào giá trị hằng số cân bằng :

$$\lg K = \frac{nE^o}{0,059} = \frac{0,36}{0,059} \rightarrow K = 1,3.10^6$$

Như vậy, xét về mặt nhiệt động học, phản ứng trên có thể xảy ra. Tuy nhiên 0,36 V không phải là quá thế lớn để cho phản ứng xảy ra với tốc độ thấy được ở điều kiện tiêu chuẩn.

*Thí dụ 2* : Từ giản đồ Latimer của oxi (mục 8.8.1) ta thấy $H_2O_2$ không bền trong dung dịch axit và bị dị phân thành $H_2O$ và $O_2$. Thật vậy, ta xem xét hai nửa phản ứng và phản ứng tổng cộng sau :

$$H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e \longrightarrow 2H_2O \qquad E^o = 1,77 \text{ V}$$

$$H_2O_{2(aq)} \longrightarrow O_{2\,(k)} + 2H^+_{(aq)} + 2e \qquad E^o = -0,695 \text{ V}$$

$$2H_2O_{2(aq)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2\,(k)} \qquad E^o = 1,075 \text{ V}$$

Phản ứng tổng cộng có thế khá dương nên về mặt nhiệt động học phản ứng tự diễn biến thuận lợi.

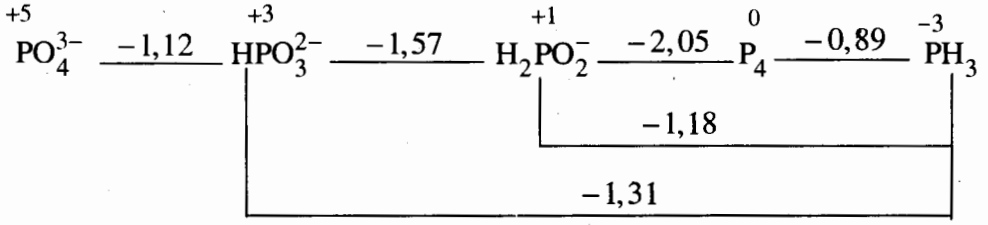
Thực tế, $H_2O_2$ bị phân huỷ ngay ở điều kiện thường, nhưng xảy ra với tốc độ rất chậm, không thấy rõ. Khi có xúc tác hoặc khi đun nóng hay bị chiếu sáng thì xảy ra rất nhanh, đôi khi gây nổ.

Thường thì các tiểu phân không bền về mặt nhiệt động (bị dị phân) là những sản phẩm trung gian của các phản ứng oxi hoá - khử và là nguyên nhân của những phản ứng chậm. Hiđropeoxit là một tiểu phân như vậy. Phần lớn các phản ứng oxi hoá bởi oxi phân tử xảy ra với sự tạo thành sản phẩm trung gian loại hiđropeoxit. Do vậy, mặc dù thế khử của cặp $O_2/H_2O$ là 1,23 V nhưng thế khử 'hữu hiệu động học" chỉ khoảng 0,68 V. Hệ quả là các chất khử ở nửa phản ứng với thế khử trong khoảng 0,68 ÷ 1,23 V phản ứng chậm với oxi. Chẳng hạn, anion bromua với $E^o_{(Br_2/2Br^-)}$ bằng 1,05 V bị oxi hoá rất chậm bởi oxi, còn iođua với có $E^o_{I_3^-/2I^-}$ bằng 0,54 V bị oxi hoá nhanh hơn.

Đôi khi tiểu phân không bền trong giản đồ Latimer không thấy ngay được một cách dễ dàng. Hãy xem giản đồ đối với photpho trong dung dịch bazơ ($OH^-$ 1M).

$$\overset{+5}{PO_4^{3-}} \xrightarrow{-1,12} \overset{+3}{HPO_3^{2-}} \xrightarrow{-1,57} \overset{+1}{H_2PO_2^-} \xrightarrow{-2,05} \overset{0}{P_4} \xrightarrow{-0,89} \overset{-3}{PH_3}$$

Ion hipophotphit ($H_2PO_2^-$) là bền đối với sự dị phân thành photpho và photphit. Nhưng nếu xét nửa phản ứng hipophotphit-photphin và nửa phản ứng photphit - hipophotphit như chỉ ra ở giản đồ đầy đủ dưới đây :




thì hipophotphit lại là không bền, bị dị phân thành photphin và photphit :

$$3H_2PO_2^- \longrightarrow 2HPO_3^{2-} + PH_3 + H^+$$

Trong thực tế, axit hipophotphorơ, ở trạng thái rắn, bị đun nóng đến 130 °C đã bị phân huỷ như sau :

$$3H_3PO_2 \longrightarrow 2H_3PO_3 + PH_3$$

Tương tự như đối với hipophotphit, khi xem xét giản đồ Latimer đầy đủ thì ion manganat (VI) cũng là chất không bền và dễ bị dị phân thành Mn(VII) và Mn(II) trong dung dịch axit theo phương trình phản ứng :

$$5MnO^{2-}_{4(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} \longrightarrow 4MnO^{-}_{4(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

Phản ứng này được xem như hiệu của các nửa phản ứng khử sau :

$$MnO^{2-}_{4(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} + 4e \longrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \qquad E^o = 1,75\ V$$

$$4\,MnO^{-}_{4(aq)} + 4e \longrightarrow 4MnO^{2-}_{4(aq)} \qquad E^o = 0,56\ V$$

Hiệu số thế chuẩn là +1,19 V (thế khá lớn) nên sự dị phân xảy ra hoàn toàn. Thực tế là không thể nhận được ion $MnO^{2-}_4$ với nồng độ lớn trong dung dịch axit nhưng có thể nhận được trong môi trường bazơ.

*Thí dụ về sự hợp phân*

Thí dụ 1 : giản đồ Latimer của sắt, ta thấy $E^o_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} > E^o_{(Fe^{2+}/Fe)}$, nghĩa là $Fe^{2+}$ bền với sự dị phân, còn $Fe^{3+}$ và Fe chịu sự hợp phân, tức là chúng sẽ tương tác với nhau để tạo ra $Fe^{2+}$. Ta kiểm tra điều đó bằng cách tính tổng của hai nửa phản ứng sau :

$$2Fe^{3+} + 2e \rightarrow 2Fe^{2+} \qquad E^o = 0,77\ V$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad E^o = 0,44\ V$$

$$2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+} \qquad E^o = 1,21\ V$$

Thế của phản ứng tổng cộng bằng 1,21 V nên sự hợp phân xảy ra dễ dàng trong dung dịch nước.

*Thí dụ 2 :* Từ giản đồ Latimer của Ag, ta thấy $E^o_{(Ag^+/Ag)} < E^o_{(Ag^{2+}/Ag^+)}$ vì thế $Ag^{2+}$ và $Ag_{(r)}$ cũng chịu sự hợp phân để tạo ra $Ag^+$ :

$$Ag^{2+}_{(aq)} + Ag_{(r)} \rightarrow 2Ag^{+}_{(aq)} \qquad E^o = 1,18\ V$$

Đúng vậy, thế của phản ứng dương lớn chứng tỏ rằng Ag (II ) và Ag (0) chuyển hoàn toàn thành Ag (I) trong dung dịch nước.

*b) Tính thế khử chuẩn của các cặp oxi hoá - khử không gần nhau*

Một ứng dụng khác của giản đồ Latimer là từ giản đồ có thể tính thế khử chuẩn của các cặp oxi hoá - khử không gần nhau. Việc tính dựa vào mối liên hệ giữa $\Delta G^o$ và $E^o$ của

quá trình và thực tế là $\Delta G^o$ chung của n quá trình kế tiếp nhau bằng tổng $\Delta G^o$ của n quá trình. Chẳng hạn, có thể tính $E^o$ của cặp A/D từ giản đồ Latimer như sau :

$$A \xrightarrow[(+n_1e)]{E^o_{(A/B)}} B \xrightarrow[(+n_2e)]{E^o_{(B/C)}} C \xrightarrow[(+n_3e)]{E^o_{(C/D)}} D$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $A + n_1e$ | $\rightarrow B$ | $\Delta G^o_{(A/B)}$ | $= -n_1FE^o_{(A/B)}$ |
| $B + n_2e$ | $\rightarrow C$ | $\Delta G^o_{(B/C)}$ | $= -n_2FE^o_{(B/C)}$ |
| $C + n_3e$ | $\rightarrow D$ | $\Delta G^o_{(C/D)}$ | $= -n_3FE^o_{(C/D)}$ |
| $A + (n_1+n_2+n_3)e \rightarrow D$ | | $\Delta G^o_{(A/D)}$ | $= \Delta G^o_{(A/B)}+\Delta G^o_{(B/C)}+\Delta G^o_{(C/D)}$ |
| | | | $= -(n_1+n_2+n_3).F.E^o_{(A/D)}$ |

$$-F(n_1E^o_{(A/B)} + n_2E^o_{(B/C)} + n_3E^o_{(C/D)}) = -F(n_1 + n_2 + n_3)E^o_{(A/D)}$$

$$E^o_{(A/D)} = \frac{n_1E^o_{(A/B)} + n_2E^o_{(B/C)} + n_3E^o_{(C/D)}}{n_1 + n_2 + n_3}$$

*Thí dụ 1 :*

Tính $E^o$ đối với quá trình khử $HClO_2$ đến $Cl^-$ trong dung dịch axit.

Từ giản đồ Latimer của clo ta viết được các bán phản ứng và phản ứng cần xác định thế chuẩn như sau :

| | | |
|---|---|---|
| $HClO_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e$ | $\rightarrow HClO_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ | $E^o = 1{,}674$ V |
| $HClO_{(aq)} + H^+_{(aq)} + 1e$ | $\rightarrow \frac{1}{2}Cl_{2(k)} + H_2O_{(l)}$ | $E^o = 1{,}630$ V |
| $\frac{1}{2}Cl_{2(k)} + 1e$ | $\rightarrow Cl^-_{(aq)}$ | $E^o = 1{,}358$ V |
| $HClO_{2(aq)} + 3H^+_{(aq)} + 4e$ | $\rightarrow Cl^-_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$ | $E^o(HClO_2/Cl^-)$ ? |

Áp dụng cách tính trên ta viết được :

$$E^o_{(HClO_2^-/Cl^-)} = \frac{E^o_{(HClO_2^-/HClO)}.2 + E^o_{(HClO/Cl_2)} + E^o_{(Cl_2/2Cl^-)}}{2+1+1}$$

Vậy : $E^o(HClO_2^-/Cl^-) = \frac{(2.1,674)+1,63+1,358}{4} = 1,60\ V$

*Thí dụ 2 :* Tính $E^o$ của quá trình khử $H_2PO_2^-$ đến $PH_3$ trong môi trường kiềm :

Từ giản đồ Latimer của P trong môi trường kiềm ta viết được các phản ứng sau :

$$H_2PO_2^- + e \rightarrow \frac{1}{4}P_4 + 2OH^- \qquad E^o = -2,05\ V$$

$$\frac{1}{4}P_4 + 3H_2O + 3e \rightarrow PH_3 + 3OH^- \qquad E^o = -0,89\ V$$

$$H_2PO_2^- + 3H_2O + 4e \rightarrow PH_3 + 5OH^- \qquad E^o_{(H_2PO_2^-/PH_3)} = ?$$

Vậy $E^o_{(H_2PO_2^-/PH_3)} = \frac{(-2,05)+(-0,89.3)}{4} = -1,18\ V.$

*c) Dự đoán sản phẩm phản ứng*

Một áp dụng mới của giản đồ Latimer là có thể tiên đoán sản phẩm phản ứng của các chất chứa những nguyên tố có một vài trạng thái oxi hoá. Thí dụ xem xét phản ứng của anion iođua với pemanganat trong dung dịch axit. Các giản đồ Latimer của các nguyên tố có liên quan cho dưới đây :

$$\overset{+7}{H_5IO_6} \xrightarrow{+1,70} \overset{+5}{IO_3^-} \xrightarrow{+1,14} \overset{+1}{HOI} \xrightarrow{+1,45} \overset{-\frac{1}{3}}{I_3^-} \xrightarrow{+0,54} \overset{-1}{I^-}$$

$$\overset{+7}{MnO_4^-} \xrightarrow{+0,56} \overset{+6}{MnO_4^{2-}} \xrightarrow{+2,27} \overset{+4}{MnO_2} \xrightarrow{+0,95} \overset{+3}{Mn^{3+}} \xrightarrow{+1,50} \overset{+2}{Mn^{2+}} \xrightarrow{-1,18} \overset{0}{Mn}$$

Từ giản đồ ta thấy 3 tiểu phân không bền đối với sự dị phân là HOI, $MnO_4^{2-}$ và $Mn^{3+}$. Ngoài ra, Mn cũng không bền trong môi trường axit nên ta không cần xét đến chúng. Do đó giản đồ cần xem xét có dạng đơn giản như sau :

$$H_5IO_6 \xrightarrow{+1,70} IO_3^- \xrightarrow{+1,20} I_3^- \xrightarrow{+0,54} I^-$$

$$MnO_4^- \xrightarrow{+1,70} MnO_2 \xrightarrow{+1,23} Mn^{2+}$$

Nếu phản ứng giữa iođua và pemanganat tiến hành sao cho iođua dư (nhỏ từng giọt pemanganat vào dung dịch axit iothiđric) thì khi đó sản phẩm của phản ứng cần phải phù hợp với sự hiện diện của ion iođua. Do đó iođat không thể hình thành được, bởi vì nó sẽ tác dụng với iođua để tạo thành ion $I_3^-$ (sự hợp phân). Tương tự, mangan đioxit cũng không hình thành vì nó có khả năng oxi hoá iođua. Vì vậy phản ứng tổng cộng sẽ là :

$$15I^- + 2\,MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5\,I_3^- + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

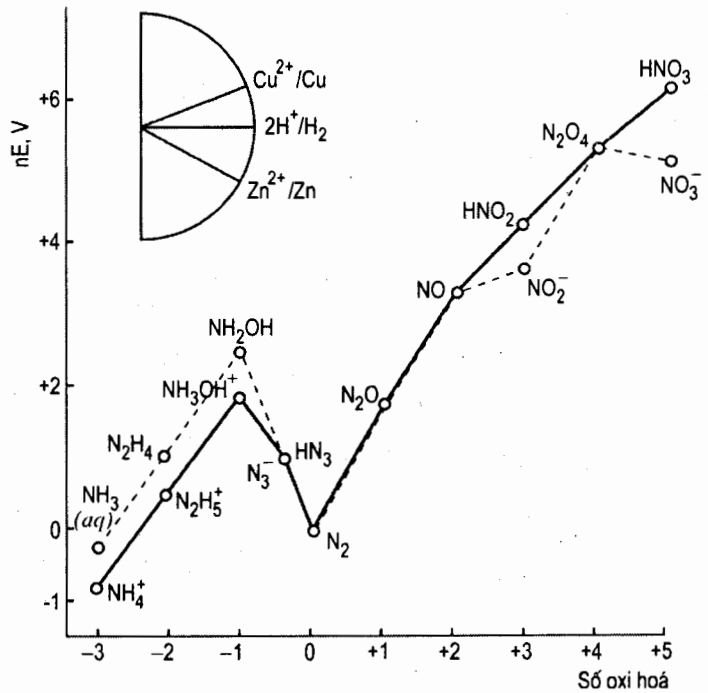
Nếu phản ứng tiến hành sao cho pemanganat dư (nhỏ từng giọt dung dịch iođua vào dung dịch pemanganat đã được axit hoá) thì sản phẩm của phản ứng phải phù hợp với sự hiện diện của pemanganat. Do đó ion mangan $Mn^{2+}$ không thể hình thành vì nó sẽ phản ứng với ion pemanganat tạo ra mangan đioxit (sự hợp phân). Iođua cũng sẽ không bị oxi hoá hoàn toàn đến ion $I_3^-$ vì ion $I_3^-$ có khả năng khử ion pemanganat. Sự thực là các nửa phản ứng $H_3IO_6 - IO_3^-$ và $MnO_4^- - MnO_2$ có thế với độ lớn tương tự nhau nên làm phức tạp thêm vấn đề. Do vậy ta thấy ion iođua không bị oxi hoá hết đến iođat hoặc axit peiođic mà tới hỗn hợp các sản phẩm :

$$I^- + 2MnO_4^- + 2H^+ \rightarrow IO_3^- + 2MnO_2 + H_2O$$

$$3I^- + 8MnO_4^- + 11H^+ + 2H_2O \rightarrow 3H_5IO_6 + 8MnO_2$$

Cần chú ý là khi lượng dư các chất phản ứng thay đổi thì có thể dẫn tới các sản phẩm khác nhau.

## 8.8.3 GIẢN ĐỒ FROST




**Hình 8.11.**

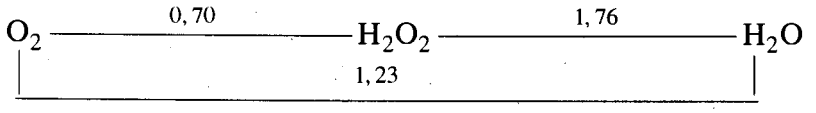
Giản đồ Frost đối với nitơ :
Độ dốc càng lớn thì thế khử chuẩn của cặp X(N)/X(0) càng cao.

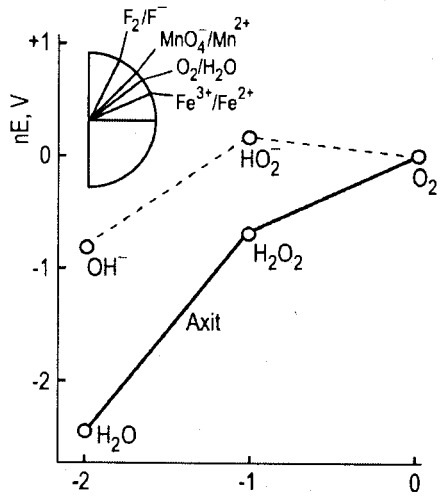
Đường nét liền ứng với điều kiện tiêu chuẩn (pH = 0), đường nét đứt ứng với pH = 14.

Nửa hình tròn phía trên chỉ ra độ dốc của các cặp $Cu^{2+}/Cu$, $Zn^{2+}/Zn$ và nhấn mạnh rằng độ dốc đối với cặp $2H^+/H_2$ là bằng 0.

Giản đồ Frost đối với một nguyên tố X là đồ thị sự phụ thuộc của $nE^o$ đối với các cặp X(N)/X(0) vào số oxi hoá N của X . Giản đồ Frost là một đường gấp khúc nối các điểm tương ứng với thế của các cặp. Nhờ đó có thể dự đoán nhiệt động học về phản ứng của những cặp bất kì có trong giản đồ bằng cách so sánh độ dốc của các đoạn thẳng. Hình 8.11 giới thiệu giản đồ Frost đối với $N_2$.

Để hiểu được cách xây dựng giản đồ Frost, ta hãy xét một trường hợp đơn giản là xây dựng giản đồ Frost đối với oxi từ giản đồ Latimer.




**Hình 8.12.** Giản đồ Frost đối với oxi trongdung dịch axit (đường nét liền) trong dung dịch bazơ (đường nét đứt).

Số oxi hoá của O là 0, −1 và −2 trong 3 tiểu phân trên. Đối với sự thay đổi số oxi hoá từ $0 \rightarrow -1$ (từ $O_2$ đến $H_2O_2$) $E^o = 0,70$ V và $n = -1$ nên $nE^o = -0,70$ V. Vì số oxi hoá trong $H_2O$ là −2 và $E^o$ đối với sự hình thành nước $H_2O$ là +1,23 V, nên $nE^o = -2,46$ V. Các kết quả đó được vẽ trên hình 8.12. Hãy xem xét đoạn nối $H_2O_2$ và $H_2O$. Ở điểm tương ứng với số oxi hoá là −1 thì $nE^o = -0,70$ V, ở điểm tương ứng với số oxi hoá là −2 thì $nE^o = -2,46$ V. Vậy sự chênh lệch đó là −1,76 V. Sự thay đổi số oxi hoá từ $H_2O_2$ đến $H_2O$ là −1. Do đó $E^o$ đối với cặp $H_2O_2/H_2O$ là (− 1,76 V) / (−1) = + 1,76 V là phù hợp với giản đồ Latimer.

## 8.8.4. SỬ DỤNG GIẢN ĐỒ FROST

Tính tiện lợi của giản đồ Frost có thể thấy khi sử dụng chúng.

Chất oxi hoá trong một cặp với độ dốc dương ($E^o$ dương hơn) thì có khả năng bị khử. Chất khử của cặp với độ dốc kém dương hơn ($E^o$ kém dương hơn) thì có khả năng bị oxi hoá. Thí dụ, đường nối axit nitric đến các hợp chất có số oxi hoá thấp hơn ở hình 8.11 cho thấy, axit nitric là chất oxi hoá tốt trong điều kiện chuẩn. Nếu so sánh độ dốc của cặp $Cu^{2+}/Cu$ cho ở nửa hình tròn phía trên hình 8.11 với các cặp chứa nitơ ta thấy rằng $HNO_3/NO$ có độ dốc dương hơn so với $Cu^{2+}/Cu$, do đó $HNO_3$ có thể oxi hoá $Cu \rightarrow Cu^{2+}$.

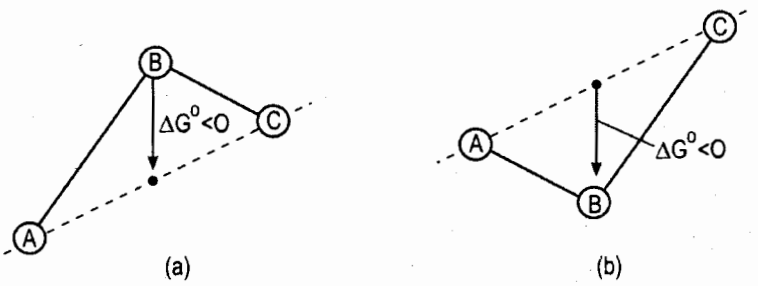
Giản đồ đó cũng chỉ ra, độ dốc hầu như là không đổi đến tận $N_2$, có nghĩa là, $N_2$ có thể là sản phẩm nếu như dùng dư Cu. Tuy nhiên chúng ta không nên quên rằng còn có những giới hạn về động học đối với sự tiên đoán nhiệt động học và các giới hạn động học thường là chung đối với sự oxi hoá - khử của các nguyên tố họ p. Trong trường hợp này, $N_2$ tạo thành rất chậm và NO là sản phẩm khi đun nóng Cu với axit nitric.

▪ Một ion hoặc một phân tử (B) ở giản đồ Frost là không bền, chịu sự dị phân nếu nó nằm ở phía trên đường thẳng nối 2 tiểu phân trước nó (A) và sau nó (C). Điều đó được chỉ ra trên hình (8.13a), ở đó cho thấy năng lượng Gip trung bình của hai tiểu phân (A và C) thấp hơn năng lượng Gip của chất (B) có số oxi hoá trung gian giữa chúng và do đó B không bền đối với sự dị phân. Thí dụ :

$H_2O_2$ ở hình 8.12 (đường nét liền) là không bền so với $H_2O$ và $O_2$. Tuy nhiên, sự dị phân của $H_2O_2$ ở điều kiện thường là rất chậm vì sự tạo thành $O_2$ chậm (xem mục 8.6.3).

$NH_2OH$ ở hình 8.11 (đường nét đứt) là không bền so với $NH_3$ và $N_2$. Nhưng do tốc độ chậm (yếu tố động học) ngăn cản sự sản sinh ra $N_2$. Thực tế là $NH_2OH$ kém bền, ở nhiệt độ thường bị phân huỷ chậm. Nếu đun nóng hoặc chưng cất ở trong chân không, nó phân huỷ nhanh thành $N_2$, $NH_3$, $H_2O$, $N_2O$. Khi đun trên 100 °C, nó có thể gây nổ.

**Hình 8.13.**
a) Trường hợp B' không bền đối với sự dị phân
b) Trường hợp A và B hợp phân thành B




▪ Một chất (B) nằm phía dưới đường thẳng nối hai tiểu phân trước (A) và sau nó (B) trên giản đồ Frost thì bền hơn 2 tiểu phân A, C đó, bởi vì năng lượng Gip trung bình của B thấp hơn (hình 8.13b). Theo đó, phản ứng hợp phân của A và C là thuận lợi hơn về mặt nhiệt động. Chẳng hạn, N trong $NH_4NO_3$ có 2 số oxi hoá là −3 và +5. Bởi vì $N_2O$ (có số oxi hoá của N là +1, là trung gian giữa −3 và +5) nằm ở phía dưới đường thẳng nối $NH_4^+$ với $NO_3^-$, nên có khả năng xảy ra phản ứng hợp phân của $NH_4^+$ với $NO_3^-$ tạo ra $N_2O$ như sau :

$$NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

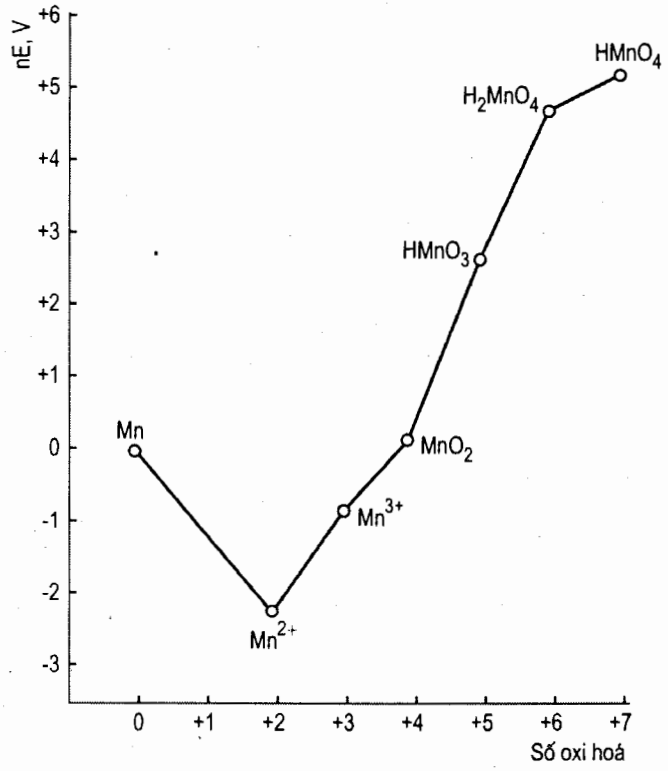
Tuy phản ứng trên không phải dễ dàng xảy ra, nhưng khi đã được khơi mào (thí dụ đun nóng) thì lại trở thành phản ứng nổ. Thực tế, người ta thường dùng $NH_4NO_3$ làm thuốc nổ để phá đá thay cho đinamit. Gần đây, bọn khủng bố đã dùng $NH_4NO_3$ làm mìn để phá hoại.

▪ Khi 3 điểm ứng với 3 chất nằm gần như thẳng hàng thì không có chất nào trở thành sản phẩm chính yếu. Thí dụ : NO, $HNO_2$ và $N_2O_4$ ở hình 8.11, vì thế 3 phản ứng sau đều có vai trò quan trọng trong công nghiệp tổng hợp $HNO_3$ bằng cách oxi hoá $NH_3$ :

$$NO_{(k)} + NO_{2\,(k)} + H_2O_{\,(l)} \rightarrow 2HNO_{2(aq)} \qquad \text{(nhanh)}$$

$$3HNO_{2(aq)} \rightarrow HNO_{3(aq)} + 2NO_{(k)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{(nhanh)}$$

$$2NO_{2\,(k)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HNO_{3(aq)} + HNO_{2(aq)} \qquad \text{(chậm)}$$




**Hình 8.14.** Giản đồ Frost đối với Mn trong môi trường axit.

Ta xét tiếp một thí dụ về việc sử dụng giản đồ Frost phán đoán độ bền của các ion.

Hình 8.14 là giản đồ Frost đối với mangan.

a) Hãy nhận xét về độ bền của $Mn^{3+}$.

b) Khi $MnO_4^-$ được dùng làm chất oxi hoá trong môi trường axit, thì số oxi hoá của Mn trong sản phẩm là bao nhiêu ?

*Trả lời :*

a) $Mn^{3+}$ nằm phía trên đường nối $Mn^{2+}$ và $MnO_2$. Nó sẽ bị dị phân :

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$$

Vì đó là kiểu chuyển 1 electron nên phản ứng xảy ra tương đối nhanh.

b) Trừ chất rắn $MnO_2$, các tiểu phân với số oxi hoá trung gian giữa $HMnO_4$ và $Mn^{2+}$ đều nằm phía trên đường nối 2 tiểu phân đó. Vì thế chúng đều bị dị phân thành $Mn^{2+}$ và $MnO_4^-$, nhưng $Mn^{2+}$ là sản phẩm dự kiến. $MnO_2$ vẫn còn là chất oxi hoá mạnh vì độ dốc tới $Mn^{2+}$ của nó lớn hơn so với độ dốc từ $HMnO_4^-$ xuống $H_2MnO_4$. Điều đó làm cho phần lớn các tiểu phân khử được $MnO_4^-$ thì cũng khử được $MnO_2$. Cực tiểu tại $Mn^{2+}$ biểu diễn sản phẩm chung trong dung dịch axit có số oxi hoá là +2.

Giản đồ Frost cho ấn tượng nhanh về tính chất hoá học của một nguyên tố. Ta sẽ sử dụng nó thường xuyên khi xem xét tính chất oxi hoá - khử của các thành viên của mỗi nhóm nguyên tố. Còn để tính toán bằng số thì giản đồ Latimer và các bảng dữ liệu tỏ ra thuận lợi hơn.

## 8.8.5. GIẢN ĐỒ FROST CÓ ĐIỀU KIỆN

Trên đây ta đã xem xét giản đồ Frost trong dung dịch ở pH = 0. Chúng ta có thể xây dựng giản đồ đó ở các điều kiện khác. Thí dụ ở pH = 14.

Thế khử trong dung dịch ở pH = 14 được gọi là thế bazơ và kí hiệu là $E_B^o$. Đường nét đứt ở giản đồ Frost (hình 8.11) là dựa vào thế đó. Trên giản đồ ta thấy $NO_2^-$ nằm ở phía dưới đường thẳng nối các tiểu phân cạnh nó, vì thế nó bền. Thực tế cho thấy người ta tách được các muối nitrit kim loại nhưng không có thể cô lập được $HNO_2$.

Thế khử trong dung dịch trung tính (pH = 7) được gọi là thế trung tính và kí hiệu là $E_W^o$. Chúng đặc biệt quan trọng đối với những phản ứng hoá sinh bởi vì các dịch lỏng ở các tế bào là những môi trường đệm ở pH ≈ 7,0. Thế bazơ và thế trung tính đều có thể dùng để xây dựng giản đồ Frost và đều có thể được vẽ trên cùng một giản đồ như ở hình 8.11 và 8.12.

*Thí dụ :* Sử dụng các giản đồ có điều kiện.

$KNO_2$ bền trong dung dịch bazơ, nhưng khi dung dịch đó bị axit hoá thì có chất khí thoát ra chuyển thành khí màu nâu trong không khí. Sử dụng giản đồ ở hình 8.11, hãy giải thích bằng phản ứng hoá học.

*Giải :*

Ở hình 8.11 (đường nét đứt), ion $NO_2^-$ nằm ở phía dưới đường thẳng nối NO và $NO_3^-$. Nó bền đối với sự dị phân, khi axit hoá thì tạo thành $HNO_2$. Ba tiểu phân NO, $HNO_2$ và $N_2O_4$ nằm trên một đường thẳng chứng tỏ chúng đều có mặt trong cân bằng. Vì $HNO_2$ nằm ở trên đường nối $HNO_3$ với NO nên nó không bền và bị dị phân tạo ra $HNO_3$ và NO theo phương trình phản ứng :

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$$

Đồng thời, trong dung dịch, các tiểu phân có số oxi hoá +4 nằm cao hơn nên cũng có xu hướng dị phân thành $HNO_3$, $HNO_2$ và NO như sau :

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$

$$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$$

Khí NO thoát ra tác dụng với oxi không khí chuyển thành $NO_2$ màu nâu :

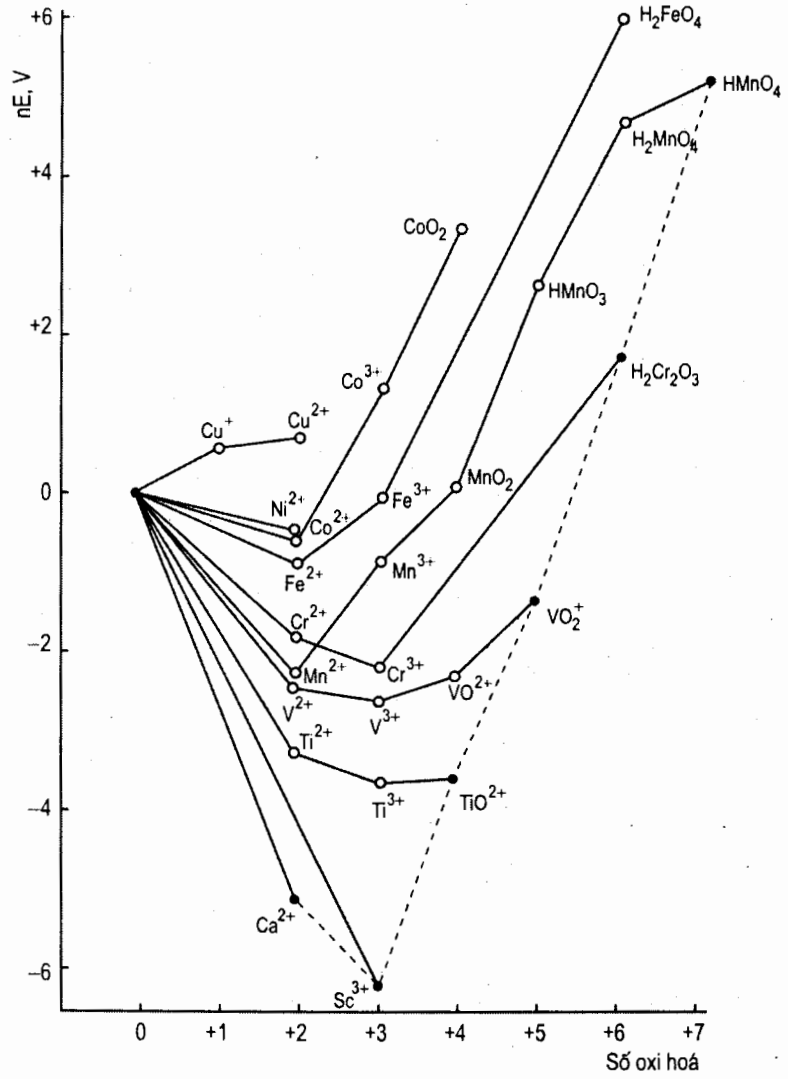
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Vì NO thoát ra khỏi dung dịch nên nó không bị dị phân thành $N_2O$ và $HNO_2$.

## 8.9.* KHUYNH HƯỚNG BỀN CỦA CÁC TRẠNG THÁI OXI HOÁ CỦA KIM LOẠI

Ngoại trừ họ s và nhôm ở họ p, các nguyên tố kim loại thường có nhiều số oxi hoá. Chúng ta chú trọng đến các ion aqua (phức chất aqua) và các oxit tiếp xúc với $H_2O$. Cần nhớ rằng sự thay đổi các phối tử quanh ion kim loại trong dung dịch cũng như sự tạo thành hợp chất ở thể rắn khác so với oxit đơn giản, cũng đều ảnh hưởng đến khuynh hướng mà ta đang xem xét. Tuy nhiên các khuynh hướng chung nhất không chỉ liên quan tới oxit mà còn liên quan tới florua, clorua và các hệ phối tử cứng khác. Chúng cung cấp một cơ sở tốt để hệ thống hoá hoá học của các ion kim loại.

### 8.9.1. CÁC KIM LOẠI HỌ d




**Hình 8.15.** Giản đồ Frost đối với dãy thứ nhất của các nguyên tố họ d trong dung dịch axit. Đường nét đứt nối các tiểu phân mà kim loại ở số oxi hoá nhóm.

Số oxi hoá cực đại của các nguyên tố từ nhóm IIIB đến nhóm VIIIB bằng số thứ tự của nhóm (và bằng số electron hoá trị). Số "oxi hoá nhóm" đó là bền nhất đối với những nguyên tố ở phía trái của dãy d thứ nhất, thí dụ Sc bền trong dung dịch nước chỉ ở Sc (III). Khuynh hướng bền của các số oxi hoá nhóm được biểu diễn bởi giản đồ Frost (ở hình 8.15). Số oxi hoá nhóm đối với Sc, Ti và V nằm ở phần dưới của giản đồ chứng tỏ rằng chúng tương đối bền. Ngược lại số oxi hoá nhóm của các kim loại nhóm VIB và VIIB như Cr, Mn lại nằm ở phần phía trên của giản đồ, chứng tỏ rằng

chúng dễ dàng bị khử. Số oxi hoá nhóm cực đại đạt được ở nhóm VIIIB, nhóm IB và IIB của chu kì 4 (với Fe, Co, Ni, Cu và Zn). Các clorua có thể được điều chế đối với các kim loại đầu dãy, với số oxi hoá nhóm của chúng như $ScCl_3$ và $TiCl_4$. Đối với các kim loại như V (nhóm VB) và Cr (nhóm VIB) thì cần phải chất oxi hoá mạnh hơn như F mới đạt được số oxi hoá nhóm, tức là tạo thành $VF_5$ và $CrF_6$. Ngoài các kim loại nhóm VIB ra, trong chu kì 4, ngay cả F cũng không tạo ra được florua kim loại với số oxi hoá nhóm. Sự thiếu vắng các hợp chất $MnF_7$ và $FeF_8$ là do cả yếu tố không gian và cả yếu tố khó đạt tới trạng thái oxi hoá cao.

Ở chu kì 4, độ bền của số oxi hoá + 2 tăng từ trái sang phải. Thí dụ, M(II) như $Ti^{2+}$, $V^{2+}$ và $Cr^{2+}$ dễ bị oxi hoá bởi nước, chúng đều không bền đối với sự oxi hoá bởi $H^+$ :

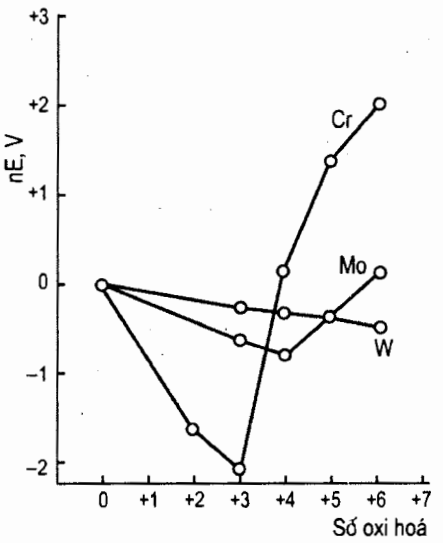
$$2V^{2+}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow 2V^{3+}_{(aq)} + H_{2\,(k)} \qquad E^o = 0{,}26\ V$$

Trừ Cr, ta thấy trạng thái oxi hoá +2 như $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^+$ và $Cu^{2+}$, là bền với nước. Thực tế, đối với Ni và Cu chỉ có ion aqua M(II). Đối với Co cũng tương tự như vậy vì Co(III) bị khử nhanh bởi nước thành Co (II).

$$4Co^{3+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow 4Co^{2+}_{(aq)} + O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} \qquad E^o = +0{,}69\ V$$

Từ nhóm IVB đến nhóm VIIIB, độ bền của số oxi hoá cao nhất tăng từ trên xuống dưới. Nhóm crom minh hoạ cho điều đó (hình 8.16).

Cr (VI) nằm cao hơn Mo (VI) và W (VI) chứng tỏ số oxi hoá cực đại bền hơn ở các kim loại nặng hơn trong nhóm. Giản đồ này cũng cho thấy sự thay đổi lớn nhất về độ bền của trạng thái oxi hoá cực đại là ở giữa *dãy thứ nhất*. Do đó Cr (VI) ở dạng đicromat là chất oxi hoá mạnh trong môi trường axit, trong khi đó $MoO_3$ và $WO_3$ thì không. Giản đồ Frost đối với Mo và W hầu như là bằng phẳng (hình 8.16) là do số oxi hoá +3 ở Mo và W không bền đặc biệt như ở Cr.

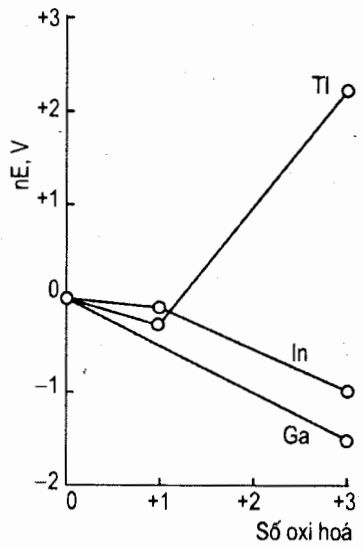



**Hình 8.16.** Giản đồ Frost đối với nhóm crom trong dung dịch axit

## 8.9.2. CÁC KIM LOẠI NHÓM IB, IIB VÀ CÁC KIM LOẠI HỌ p

Các kim loại ở nhóm IIB, IIIA, IVA và VA thể hiện khuynh hướng bền tương phản rất rõ rệt với những điều trình bày ở mục trên. Zn (nhóm IIB) và Ga (nhóm IIIA) rất dễ bị oxi hoá hơn so với Cu (nhóm IB). Đặc tính khó bị oxi hoá phát triển dọc theo họ d nhưng lại không xuất hiện ở nhóm IIB. Điều đó thấy rõ ở thế khử của Zn (– 0,76 V) và của Cu (0,34 V).

Mặc dù ở họ d, trạng thái oxi hoá cao là bền đối với các kim loại nặng hơn trong nhóm, nhưng ở họ p thì ngược lại. Hình 8.17 cho thấy số oxi hoá nhóm là bền đối với Ga chứ không phải là Tl và số oxi hoá bền ở Tl là +1, nhỏ hơn 2 so với số oxi hoá nhóm.




**Hình 8.17.** Giản đồ Frost đối với các kim loại họ p nhóm gali

Xu hướng ưu tiên trạng thái oxi hoá thấp đối với các kim loại nặng hơn trong nhóm là do hệ quả của sự khác biệt lớn hơn về năng lượng giữa các obitan s và obitan p của các nguyên tử nặng đã làm khó khăn cho việc hình thành liên kết, nên có sự giảm độ bền của các liên kết trong dãy các hợp chất đó. Thí dụ năng lượng của liên kết trong dãy hợp chất $GaCl_3$, $InCl_3$, $TlCl_3$ tương ứng là 212,5 ; 205,8 và 153,1 kJ/mol. Do vậy Tl (I), Pb (II), Bi (III) là những trạng thái oxi hoá ưu tiên đối với các nguyên tố đó. Khi ở trạng thái số oxi hoá nhóm, các nguyên tố đó trở thành chất oxi hoá mạnh, chẳng hạn như Tl (III), Pb (IV) và Bi (V).

### 8.9.3. CÁC KIM LOẠI HỌ LANTAN

Các kim loại họ lantan thường có các electron hoá trị là $5d^16s^2$ nên số oxi hoá +3 của chúng đều bền và quan trọng nhất. Không có sự giải thích đơn giản cho sự giống nhau đó bởi vì các tính chất khác của chúng lại có thể khác nhau rất đáng kể. Thí dụ, bán kính của các ion $M^{3+}$ biến đổi rất ngược nhau, từ 118 pm ở $La^{3+}$ đến 85 pm ở $Lu^{3+}$. Sự giảm 28% về bán kính đó dẫn tới sự tăng mạnh entanpi hiđrat hoá dọc theo dãy lantan.

Sự phân tích chi tiết cho thấy có sự loại bỏ ngẫu nhiên những khác biệt về sự thăng hoa, sự hiđrat hoá và sự ion hoá trong chu trình Born - Haber đối với sự hình thành ion aqua của các nguyên tố họ lantan. Điều đó trùng khớp thực tế là : thế đối với sự khử $La^{3+}$ thành La ở đầu dãy là – 2,38 V và khử $Lu^{3+}$ thành Lu (ở cuối dãy) cũng gần bằng như vậy, là – 2,30 V.

Ngoài sự giống nhau đó, có một vài trạng thái oxi hoá điển hình (bảng 8.4) rất thường thấy khi ion có thể đạt tới phân lớp f trống ($f^o$), điền một nửa ($f^7$) hoặc điền đầy ($f^{14}$). Điều đó là tương tự như sự bền vững của phân lớp d trống ($d^o$), điền một nửa ($d^5$) và điền đầy ($d^{10}$). Do đó $Ce^{3+}$ ($f^1$) có thể bị oxi hoá đến $Ce^{4+}$ ($f^o$). Vì vậy Ce ngoài số oxi hoá bền là +3 còn có số oxi hoá +4 cũng điển hình. Tuy nhiên $Ce^{4+}$ là chất oxi hoá khá mạnh. Đối với Eu,

ngoài số oxi hoá +3, còn có số oxi hoá +2 cũng khá điển hình vì tương ứng với cấu hình $f^7$. Do đó Eu dễ dàng khử nước.

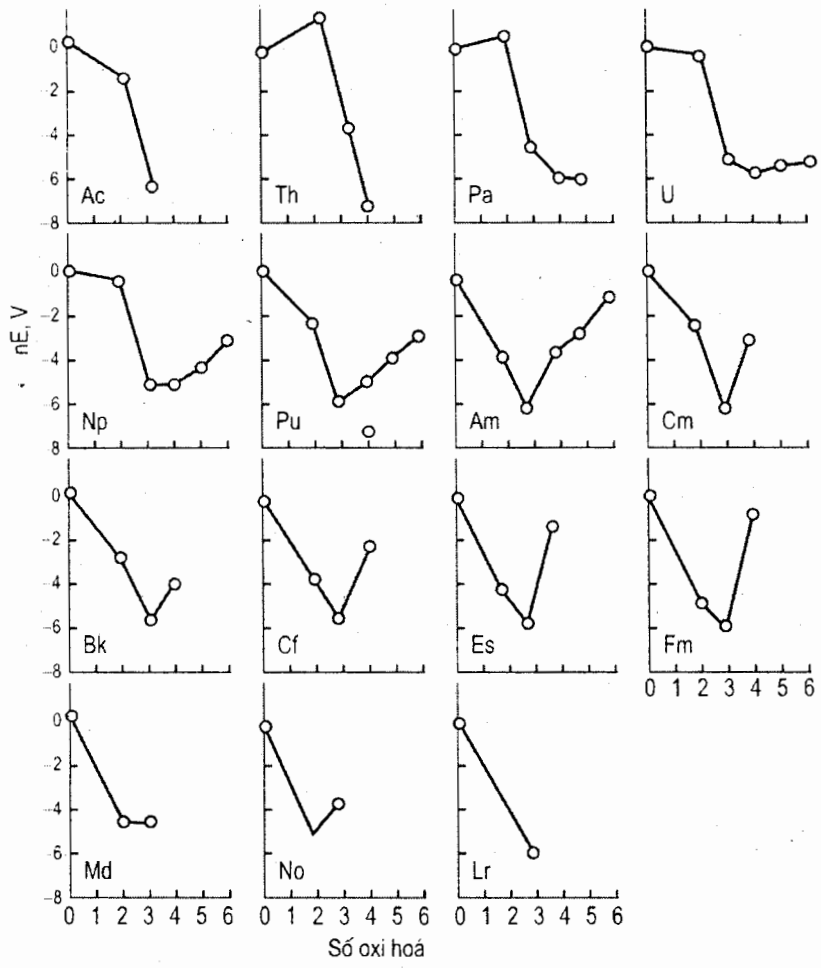
***Bảng 8.4.*** **Một vài trạng thái oxi hoá và thế của một số kim loại họ lantan**

| z | Các tiểu phân và $E^o$ (V) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 58 | $Ce^{4+}(f^o)$ | 1,76 | $Ce^{3+}(f^1)$ | −2,34 | | | Ce |
| 59 | | | $Pr^{3+}(f^2)$ | −2,35 | | | Pr |
| 60 | | | $Nd^{3+}(f^3)$ | −2,6 | $Nd^{2+}(f^4)$ | −2,2 | Nd |
| 62 | | | $Sm^{3+}(f^5)$ | −1,55 | $Sm^{2+}(f^6)$ | −2,67 | Sm |
| 63 | | | $Eu^{3+}(f^6)$ | −0,35 | $Eu^{2+}(f^7)$ | −2,80 | Eu |
| 65 | $Tb^{4+}(f^7)$ | 3,1 | $Tb^{3+}(f^8)$ | −2,39 | | | Tb |
| 66 | | | $Dy^{3+}(f^9)$ | −2,5 | $Dy^{2+}(f^{10})$ | −2,2 | Dy |
| 69 | | | $Tm^{3+}(f^{12})$ | −2,3 | $Tm^{2+}(f^{13})$ | −2,3 | Tm |
| 70 | | | $Yb^{3+}(f^{13})$ | −1,05 | $Yb^{2+}(f^{14})$ | −2,8 | Yb |

Đối với các kim loại nhóm tecbi cũng có hiện tượng tương tự, thí dụ Tb, ngoài số oxi hoá bền +3 còn có số oxi hoá +4, Yb ngoài số oxi hoá +3 còn có số oxi hoá +2 cũng tương đối đặc trưng vì tương ứng với các cấu hình electron bền hơn.

## 8.9.4. CÁC KIM LOẠI HỌ ACTINI

Đối với các nguyên tố họ actini, ngoài Th và Pa, nói chung số oxi hoá +3 là bền. Tuy nhiên, khác với họ lantan, các nguyên tố đầu dãy actini có số oxi hoá biến đổi nhiều. Giản đồ Frost (hình 8.18) cho thấy, các số oxi hoá cao hơn +3 là bền đặc trưng đối với Th, Pa, U và Np. Đối với Th, số oxi hoá +4 là bền nhất. Còn với Pa, U, Np và Bk tạo ra các cation $M^{4+}$ ở trong dung dịch, riêng Am và Cm chỉ thể hiện số oxi hoá +4 trong các phức chất floro.




**Hình 8.18.** Giản đồ Frost đối với một vài kim loại họ actini

Đối với Pa, số oxi hoá +5 cũng bền, còn với U, Np, Pu và Am có ở số oxi hoá +5 trong một vài hợp chất, thí dụ, chủ yếu là các ion thẳng $MO_2^+$ có mặt trong dung dịch nước.

Đối với U, Np, Pu và Am còn thể hiện cả số oxi hoá +6. Đó là các ion $MO_2^{2+}$ chủ yếu trong dung dịch nước và hợp chất với flo $MF_6$.

Trong dung dịch nước, độ bền của các ion $MO_2^+$ tăng theo dãy :

$$UO_2^+ - PuO_2^+ - AmO_2^+ - NpO_2^+$$

còn độ bền của các ion $MO_2^{2+}$ tăng theo dãy : $AmO_2^{2+} - PuO_2^{2+} - NpO_2^{2+} - UO_2^{2+}$.

Hình 8.18 còn cho thấy, trong dãy actini khi số hiệu nguyên tử tăng thì M(III) trở nên bền vững hơn so với các trạng thái oxi hoá cao hơn, và trạng thái M(III) là chủ yếu ở các nguyên tố từ 96 đến 100 (Cm, Bk, Cf, Es và Fm) Do đó những nguyên tó này giống với các latanit.

*Thí dụ* về việc phán đoán khuynh hướng bền oxi hoá - khử :

Trên cơ sở khuynh hướng bền oxi hoá - khử trong họ d, hãy đề nghị những ion M(II) aqua thích hợp dùng làm tác nhân khử trong hoá học phân tích.

*Trả lời :* Bởi vì số oxi hoá nhóm là bền đối với các nguyên tố đầu dãy 3d, nên các tác nhân khử thích hợp gồm $Ti^{2+}_{(aq)}$, $V^{2+}_{(aq)}$ và $Cr^{2+}_{(aq)}$. Các ion $Mn^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{2+}_{(aq)}$ là chất khử tương đối yếu. Các ion $Co^{2+}_{(aq)}$, $Ni^{2+}_{(aq)}$ và $Cu^{2+}_{(aq)}$ không bị oxi hoá trong nước.

# BÀI TẬP

**8-1.** Cân bằng các phương trình phản ứng sau theo phương pháp cân bằng số oxi hoá và phương pháp ion – electron :

1) $Al + Fe_3O_4 \rightarrow Al_2O_3 + Fe$

2) $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$

3) $Mg + HNO_3(\text{loãng}) \rightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2\uparrow + H_2O$

4) $NaOCl + KI + H_2SO_4 \rightarrow NaCl + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$

5) $KMnO_4 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$

**8-2.** Cho thế khử chuẩn của các phản ứng :

| *Phản ứng* | $E^o, V$ |
|---|---|
| $O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + \frac{1}{2}O_2$ | 2,07 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$ | 1,77 |
| $2HClO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$ | 1,63 |
| $2HNO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2O + 3H_2O$ | 1,29 |
| $NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ | 0,94 |

Hãy sắp xếp các chất khử và các chất oxi hoá trong các cặp oxi hoá - khử đã cho theo trật tự tăng dần lực khử và tăng dần lực oxi hoá. Giải thích.

**8-3.** Cho phản ứng oxi hoá - khử sau :

$$Zn_{(r)} + Pb^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Pb_{(r)}$$

1) Viết nửa phản ứng là phản ứng oxi hoá và nửa phản ứng là phản ứng khử.

2) Viết 2 cặp oxi hoá - khử của phản ứng oxi hoá khử trên và sơ đồ của pin tạo thành từ 2 cặp oxi hoá - khử đó ở điều kiện chuẩn.

3) Tính sức điện động chuẩn $E^o$ của pin.

*Đáp số : 3) $E^o = 0,63\ V$.*

*Chú ý* : Các giá trị của thế điện cực chuẩn dùng cho các bài tập xem ở bảng 8.1.

**8-4.** Cho sơ đồ của các pin như sau :

a) (–) $Cr\left|Cr^{3+}\right|\left|Cu^{2+}\right|Cu$ (+)

b) (–) $Ag\left|Ag^{+}\right|\left|MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+\right|Pt$ (+)

1) Viết phương trình của phản ứng xảy ra trong các pin.

2) Tính sức điện động chuẩn $E^o$ của các pin.

*Đáp số* : 2) Đối pin (a), $E^o = 1,08$ V ; đối với pin (b), $E^o = 0,71$ V.

**8-5.** Hãy chỉ ra những chất nào trong các chất dưới đây có khả năng oxi hoá ion $Br^-$ thành $Br_2$ ở điều kiện chuẩn : $Cl_2$, $H^+$, $Fe^{2+}$, $MnO_4^-$.

Viết phương trình phản ứng và giải thích.

*Đáp số* : $Cl_2$ và $MnO_4^-$.

**8-6.** Hãy chỉ ra những kim loại có thể đẩy Ag ra khỏi dung dịch $AgNO_3$.

*Đáp số* : Đó là những kim loại đứng bên trái của Ag trong dãy hoạt động hoá học của các kim loại, nhưng không tương tác với nước ở điều kiện thường, ví dụ Zn, Fe, Cu ...

**8-7.** Tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau ở điều kiện chuẩn :

1) $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

2) $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

*Đáp số : 1) $K = 10^{21}$ ; 2) $K = 10^{71}$.*

**8-8.** Tính sức điện động của pin khi ghép một điện cực gồm một thanh kẽm nhúng trong dung dịch Zn 0,1 M với một điện cực gồm một thanh đồng nhúng trong dung dịch $CuSO_4$ 1 M.

*Đáp số : E = 1,13 V.*

**8-9.** Trong hai phản ứng dưới đây, phản ứng nào thực tế có thể coi là không thuận nghịch.

1) $Fe + Cd^{2+} \rightarrow Cd + Fe^{2+}$

2) $2Fe^{2+} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$

*Đáp số* : Phản ứng thứ 2.

**8-10.** Cho giản đồ Latimer đối với nitơ trong dung dịch axit (pH = 0) như sau :

$$NO_3^- \xrightarrow{+0,8} N_2O_4 \xrightarrow{+1,07} HNO_2 \xrightarrow{+1,00} NO \xrightarrow{+1,59} N_2O$$

$$\xrightarrow{+1,77} N_2 \xrightarrow{-3,09} HN_3 \xrightarrow{-1,26} NH_3OH^+ \xrightarrow{+1,41} N_2H_5^+ \xrightarrow{+1,28} NH_4^+$$

Hãy dự đoán trạng thái oxi hoá bền của nitơ.

## Chương 9

# MỘT SỐ VẤN ĐỀ ỨNG DỤNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

## 9.1. PIN TRONG CUỘC SỐNG

Các pin thường dùng tuy rất khác nhau về các nửa phản ứng và các nửa pin nhưng chúng đều hoạt động theo những nguyên lí điện hoá mà chúng ta đã xem xét. Dựa vào ứng dụng thực tế người ta có thể phân thành một số loại pin :

– Pin sơ cấp, là pin không nạp điện lại được, nên chỉ dùng được một lần, chúng bị "chết" khi các hợp phần đạt đến nồng độ cân bằng.

– Pin cấp hai, pin tái nạp (còn gọi là ăcquy) là pin nạp điện lại được, khi pin hết điện có thể nạp điện để tái tạo lại chất phản ứng.

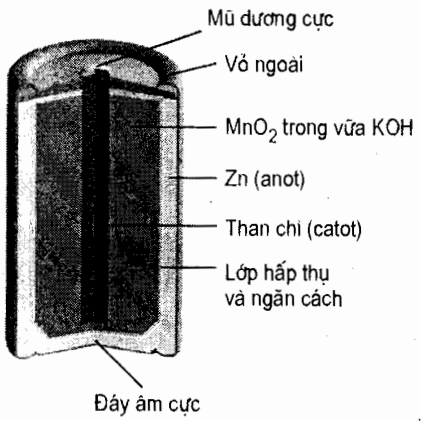
– Pin nhiên liệu là pin mà trong đó các chất phản ứng (chất khử thường là các nhiên liệu rẻ tiền, có sẵn như hiđro, hiđrocacbon, amoniac, hiđrazin ; chất oxi hoá là oxi) được nạp vào pin và sản phẩm thì thoát ra khỏi pin. Điện năng phát sinh thông qua sự oxi hoá nhiên liệu có điều khiển.

Dưới đây giới thiệu một số loại pin trong đó có cả một vài loại mới được đưa ra hoặc còn đang trong quá trình thử nghiệm, đồng thời cũng xem xét pin nồng độ - một loại pin không những được sử dụng trong phòng thí nghiệm mà còn luôn hoạt động trong cơ thể của chúng ta.

### 9.1.1. PIN SƠ CẤP (PIN KHÔNG NẠP ĐIỆN LẠI)

*a) Pin mangan - kẽm*

Pin mangan - kẽm được phát minh vào những năm 1860, còn được gọi là pin Leclanché hay pin khô (để phân biệt với pin dùng chất điện giải ở dạng dung dịch lỏng như pin Ganvani) là loại pin quen thuộc, thông dụng nhất hiện nay (chẳng hạn pin Con thỏ, Con sóc). Catot là một lõi than chì, bao quanh là hỗn hợp $MnO_2$ và bột than chì (bột than chì làm tăng độ dẫn điện). Tiếp theo là lớp chất điện giải ở dạng hồ nhão (vữa) gồm $NH_4Cl$, $ZnCl_2$, $H_2O$ và tinh bột. Ngoài cùng được bao bởi anot chế tạo từ kẽm lá (hình 9.1). Vì thế pin này còn gọi là pin mangan – kẽm.




**Hình 9.1.** Pin mangan - kẽm

Khi pin hoạt động, ở anot xảy ra sự oxi hoá :

$$Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$$

Ở catot xảy ra sự khử :

$$2MnO_{2(r)} + 2\,NH^{+}_{4(aq)} + 2e \rightarrow Mn_2O_{3(r)} + 2NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$NH_3$ sinh ra tạo phức với $Zn^{2+}$, khi tiếp xúc với $Cl^-$ thì kết tinh :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2$$

Phản ứng oxi hoá - khử tổng cộng trong pin là :

$$2MnO_{2(r)} + 2NH_4Cl_{(aq)} + Zn_{(r)} \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_{2(r)} + Mn_2O_{3(r)} + H_2O_{(l)} \qquad E_{pin} = 1{,}5\ V$$

*b)* Pin kiềm*

Pin kiềm cũng là một pin khô quan trọng. Cấu tạo tương tự như pin mangan – kẽm, chỉ khác chất điện giải là vữa KOH.

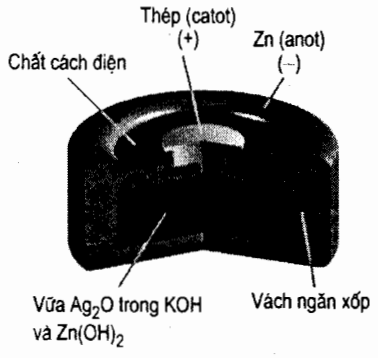
Khi pin hoạt động, ở anot Zn bị oxi hoá :

$$Zn_{(r)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnO_{(r)} + H_2O_{(l)} + 2e$$

Ở catot $MnO_2$ bị khử :

$$MnO_{2(r)} + 2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow Mn(OH)_{2(r)} + 2OH^-_{(aq)}$$

Phản ứng tổng cộng là :




**Hình 9.2.** Pin bạc

$$Zn_{(r)} + MnO_2 + H_2O_{(l)} \rightarrow ZnO_{(r)} + Mn(OH)_{2\ (r)}$$

$$E_{pin} = 1{,}5\ V$$

*c) *Pin thuỷ ngân và pin bạc*

Pin thuỷ ngân và pin bạc rất giống nhau. Cả hai đều dùng anot là kẽm trong môi trường bazơ và catot làm bằng thép. Pin thuỷ ngân dùng HgO làm chất oxi hoá, còn pin bạc thì dùng $Ag_2O$. Các chất phản ứng rắn được ngăn cách với KOH bởi lớp giấy ẩm làm cầu muối (hình 9.2).

Khi pin hoạt động, *ở anot (sự oxi hoá) :*

$$Zn_{(r)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnO_{(r)} + H_2O_{(l)} + 2e$$

*Ở catot (sự khử) :*

Đối với pin thuỷ ngân :

$$HgO_{(r)} + H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow Hg_{(l)} + 2OH^-_{(aq)}$$

Đối với pin bạc :

$$Ag_2O_{(r)} + H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow 2Ag_{(r)} + 2OH^-_{(aq)}$$

Phản ứng tổng cộng đối với pin thuỷ ngân :

$$Zn_{(r)} + HgO_{(r)} \rightarrow ZnO_{(r)} + Hg_{(l)} \qquad E_{pin} = 1,3\ V$$

Phản ứng tổng cộng đối với pin bạc :

$$Zn_{(r)} + Ag_2O_{(r)} \rightarrow ZnO_{(r)} + 2Ag_{(l)} \qquad E_{pin} = 1,6\ V$$

*d) So sánh các pin thường dùng*

| **Tên pin** | **Đối tượng sử dụng** | **Ưu điểm, nhược điểm** |
|---|---|---|
| Pin mangan – kẽm | Radio, đèn pin, đồ chơi | Rẻ, sạch, nhiều kích cỡ. Khi làm việc với cường độ cao, $NH_3$ có thể làm ngắt mất dòng. Thời gian sống ngắn. |
| Pin kiềm | Như pin mangan – kẽm | Không bị ngắt dòng. Thời gian sống lâu hơn pin mangan – kẽm. Sạch, nhiều kích cỡ. Đắt hơn pin mangan – kẽm. |
| Pin thuỷ ngân | Đồng hồ, máy tính | Kích thước nhỏ. Thải ra thuỷ ngân độc. |
| Pin bạc | Máy ghi hình, máy trợ tim, máy trợ thính. | Kích thước nhỏ, điện thế ổn định. Không độc, đắt tiền. |

## 9.1.2. PIN CẤP HAI (PIN TÁI NẠP, CÒN GỌI LÀ ĂCQUY)

*a) Ăcquy chì*

Ăcquy chì là nguồn điện một chiều được sử dụng rộng rãi, nhất là trong ô tô.

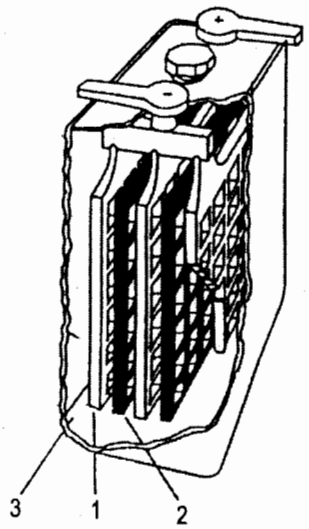
Cực âm (anot) của ăcquy được chế từ các tấm lưới chì phủ kín bởi chì xốp. Cực dương (catot) là các tấm lưới chì phủ kín bởi $PbO_2$ xốp. Các điện cực này được nhúng trong dung dịch $H_2SO_4$ (38%) (hình 9.3).

Như vậy hình thành một pin điện :

$$(-)Pb\,|H_2SO_4|\,PbO_2(+)$$

Khi sử dụng (đóng mạch điện) ở các điện cực xảy ra các phản ứng oxi hoá - khử tạo thành dòng electron chuyển từ cực âm sang cực dương.

Quá trình này được gọi là *sự phóng điện* :




**Hình 9.3.** Ăcquy chì
1. Anot (lưới chì phủ chì xốp) ; 2. Catot (lưới chì phủ $PbO_2$ xốp) ; 3. Dung dịch $H_2SO_4$ 38%

*Ở cực âm (anot)* *Ở cực dương (catot)*

$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e$ $PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

$(Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e)$ $(Pb^{4+} + 2e \rightarrow Pb^{2+})$

Sơ đồ phản ứng tổng cộng :

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{phóng điện}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Các phản ứng oxi hoá - khử ở mỗi ngăn ăcquy chì cung cấp một điện áp khoảng 2V. Khi mắc nối tiếp các ngăn ăcquy chì với nhau sẽ được các điện áp cần thiết (6V, 12V, ...).

Vì các phản ứng ở mỗi điện cực đều tạo thành chất $PbSO_4$ khó tan, kết tủa trên điện cực, nên sau một thời gian sử dụng, cực dương và cực âm đều biến thành những tấm lưới chì phủ $PbSO_4$ xốp. Nồng độ của axit $H_2SO_4$ giảm đi. Điện áp bị tụt xuống, khi đó người ta nói ăcquy "hết điện". Để ăcquy hoạt động trở lại, cần phải *nạp điện* cho nó bằng cách cho dòng điện một chiều đi qua ăcquy.

Khi *nạp điện* ở các điện cực xảy ra các phản ứng ngược với các phản ứng đã nêu ở trên :

*Ở cực âm (anot)* *Ở cực dương (catot)*

$PbSO_4 + 2e + 2H^+ \rightarrow Pb + H_2SO_4$ $PbSO_4 - 2e + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 2H_2SO_4$

$(Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb)$ $(Pb^{2+} - 2e \rightarrow Pb^{4+})$

Sơ đồ phản ứng chung là :

$$2PbSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{nạp điện}} Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

Quá trình nạp điện được tiến hành cho đến khi ở cực âm toàn bộ $PbSO_4$ biến thành Pb. Khi đó đến lượt $H^+$ bị khử :

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Bọt khí hiđro thoát ra khỏi dung dịch tạo thành bọt làm ăcquy sôi ở cuối giai đoạn nạp điện.

Sau khi được nạp điện, cực âm của ăcquy lại trở thành tấm Pb xốp, cực dương trở thành tấm $PbO_2$ xốp, nồng độ axit $H_2SO_4$ tăng lên và ăcquy lại cung cấp dòng điện tức hoạt động trở lại.

Như vậy, ăcquy chì và pin giống nhau là đều nhờ các phản ứng oxi hoá - khử ở các điện cực mà ta thu được dòng điện một chiều (hoá năng chuyển thành điện năng), nhưng ăcquy khác với pin là người ta có thể dùng dòng điện một chiều để làm cho các phản ứng oxi hoá - khử ở các điện cực xảy ra ngược với chiều tự diễn biến của chúng, nghĩa là đã

biến điện năng thành hoá năng. Chẳng hạn, nguyên tắc hoạt động của ăcquy chì là dựa vào hai phản ứng sau :

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{nạp điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Khi pin hoạt động xảy ra quá trình biến hoá năng thành điện năng, còn khi nạp điện thì ngược lại, điện năng chuyển thành hoá năng.

*Phạm vi sử dụng :* trong xe hơi và trong toa tầu.

*Ưu điểm :* cung cấp dòng điện lớn để khởi động động cơ thắp sáng, chạy quạt, ... Thời gian sống dài (do tái nạp lại được).

*Nhược điểm :* Lớp $PbSO_4$ bám trên điện cực là cần thiết để tái nạp điện. Nhưng do sức căng, do rung động, lớp này có thể bị bong ra, làm mất khả năng tái nạp. Trong quá trình nạp điện, một phần $H_2O$ bị điện phân thành $H_2$ và $O_2$, nên có thể gây nổ và làm trào $H_2SO_4$. Vì vậy ở các ăcquy hiện đại, người ta dùng hợp kim chì có tính kìm hãm sự điện phân nước.

*b)* Ăcquy nikel – cadimi (Pin Nicad)*

Khi phóng điện, ở anot xảy ra sự oxi hoá cadimi :

$$Cd_{(r)} + \quad 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Cd(OH)_{2(r)} + 2e$$

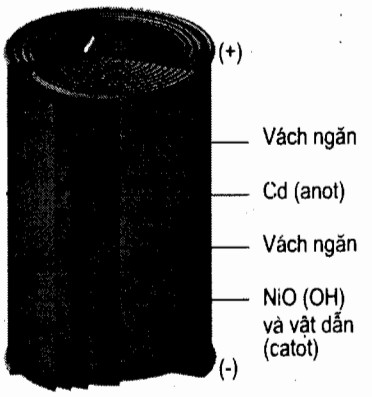
Ở catot xảy ra sự khử NiO(OH) :

$$2NiO(OH)_{(r)} + 2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow 2Ni(OH)_{2(r)} + 2OH^-_{(aq)}$$

Phản ứng tổng cộng :

$$Cd_{(r)} + 2NiO(OH)_{(r)} + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_{2(r)} + Cd(OH)_{2\,(r)}$$

$$E_{pin} = 1{,}4\ V$$




**Hình 9.4.** Ăcquy nikel – cadimi

Sau khi hoạt động, điện áp của ăcquy tụt xuống. Để ăcquy hoạt động trở lại, cần phải nạp điện cho ăcquy.

Khi nạp điện, ở anot $Cd(OH)_2$ bị khử thành Cd :

$$Cd(OH)_{2(r)} + 2e \rightarrow Cd_{(r)} + 2OH^-_{(aq)}$$

Ở catot, $Ni(OH)_2$ bị oxi hoá thành NiO(OH) :

$$2Ni(OH)_{2(r)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow 2NiO(OH)_{(r)} + 2H_2O_{(l)} + 2e$$

Phản ứng tổng cộng :

$$2Ni(OH)_{2(r)} + Cd(OH)_{2(r)} \rightarrow 2NiO(OH)_{(r)} + Cd_{(r)} + 2H_2O_{(l)}$$

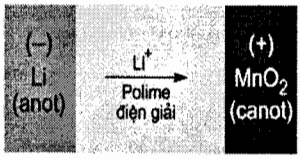
*Sử dụng* : trong đèn chụp ảnh, các công cụ nhỏ như khoan, cạo râu ...

*Ưu điểm :* nhẹ.

*Nhược điểm :* Cd độc.

*c)* ăcquy liti (pin liti rắn)*

ăcquy liti là sự tổ hợp mới mẻ giữa anot Li với catot là oxit hoặc sunfua kim loại chuyển tiếp (thí dụ $MnO_2$, $V_6O_{13}$ hoặc $TiS_2$). Chất điện giải là một loại polime cho phép ion $Li^+$ đi qua mà không cho electron qua (hình 9.5).




**Hình 9.5.** Pin liti rắn

Khi phóng điện, ở anot xảy ra sự oxi hoá Li

$$Li_{(r)} \rightarrow Li^+ \text{ (trong chất điện giải rắn)} + e$$

Ở catot xảy ra sự khử $MnO_2$ :

$$MnO_{2(r)} + Li^+ + e \rightarrow LiMnO_{2(r)}$$

Phản tổng cộng :

$$Li_{(r)} + MnO_{2(r)} \rightarrow LiMnO_{2(r)}, \qquad E_{pin} = 3V$$

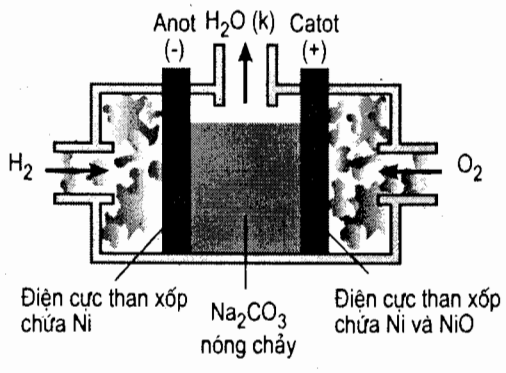
Sau khi hoạt động, điện áp giảm đi, ăcquy liti có thể tái nạp điện. Khi đó các phản ứng sẽ ngược lại.

*Sử dụng :* Cho máy tính, đồng hồ, máy ghi hình, máy tính xách tay.

*Ưu điểm :* Tỉ lệ điện lượng/ khối lượng cao tuyệt vời (1 mol e (1F) cần khoảng 7 g Li ($M_{Li}$ = 6,941 g/mol).

*Nhược điểm :* Tương đối đắt, thời gian sống ngắn, điện thế biến đổi.

### 9.1.3. *PIN NHIÊN LIỆU




**Hình 9.6.** Sơ đồ pin nhiên liệu

Pin nhiên liệu sử dụng phản ứng oxi hoá - khử thiêu huỷ để sản ra điện năng. Các chất tham dự các nửa phản ứng được giữ riêng rẽ (chính nhiên liệu không bị cháy). Electron được chuyển vận ở dòng ngoài. Chẳng hạn pin nhiên liệu oxi – hiđro, gồm các điện cực cacbon có thấm xúc tác kim loại và chất điện giải $Na_2CO_3$ nóng chảy (hình 9.6).

Khi pin hoạt động hiđro bị oxi hoá ở anot :

$$H_{2(k)} + CO_3^{2-}{}_{(l)} \rightarrow H_2O_{(k)} + CO_{2(k)} + 2e$$

Ở catot, oxi bị khử :

$$\frac{1}{2}O_{2(k)} + CO_{2(k)} + 2e \rightarrow CO_3^{2-}{}_{(l)}$$

Phản ứng tổng cộng trong pin là :

$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)} \quad E_{pin} = 1,2\ V$$

Đối với các pin nhiên liệu dùng chất khử là $NH_3$, $N_2H_4$ hoặc $CH_4$ ..., thì phản ứng tổng cộng xảy ra khi pin hoạt động là :

$$2NH_{3(k)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} \rightarrow N_{2(k)} + 3H_2O_{(l)}$$

$$N_2H_{4(k)} + O_{2(k)} \rightarrow N_{2(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$CH_{4(k)} + 2O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

*Sử dụng :* Cung cấp điện năng và nước tinh khiết trong các chuyến bay vũ trụ.

*Ưu điểm :* Sạch, nhiều pin nhiên liệu hoạt động không gây ô nhiễm môi trường. Tạo nguồn điện năng di động.

Pin nhiên liệu rất hữu hiệu, nó biến khoảng 75% hoá năng thành điện năng, trong khi các nhà máy điện chỉ biến được khoảng 40%, động cơ ô tô chỉ biến được khoảng 25% hoá năng của phản ứng oxi hoá trong xăng thành năng lượng chuyển động xe.

*Nhược điểm :* Khác với các pin thông thường, pin nhiên liệu không tích trữ được điện năng, nó chỉ hoạt động khi dòng nhiên liệu được nạp vào liên tục. Điện cực mau hỏng và đắt.

### 9.1.4.* NHỮNG PHÁC THẢO MỚI

Để giảm ô nhiễm môi trường, người ta đã phác thảo những xe hơi chạy điện, tức tìm các loại pin có thể dùng vận hành loại xe hơi gia đình. Có hai thí dụ hứa hẹn sau :

*a) Pin nhôm – không khí*

Pin nhôm - không khí tương tự pin nhiên liệu ở chỗ các chất phản ứng được nạp định kì nếu không nói là liên tục. Anot nhôm bị oxi hoá và oxi trong dòng không khí ẩm bị khử ở điện cực than chì xốp. Chất điện giải là dung dịch NaOH.

Khi pin hoạt động, ở anot xảy ra sự oxi hoá nhôm :

$$4 \left| Al_{(r)} + 4OH^-_{(aq)} \rightarrow [Al(OH)_4]^-_{(aq)} + 3e \right.$$

Ở catot xảy ra sự khử oxi :

$$3 \left| O_{2(k)} \right. + 2H_2O_{(l)} + 4e \rightarrow 4OH^-_{(aq)}$$

Phản ứng tổng cộng :

$$4Al_{(r)} + 3O_{2(k)} + 6H_2O_{(l)} + 4OH^-_{(aq)} \rightarrow 4[Al(OH)_4]^-_{(aq)} \qquad E_{pin} = 2,7\ V$$

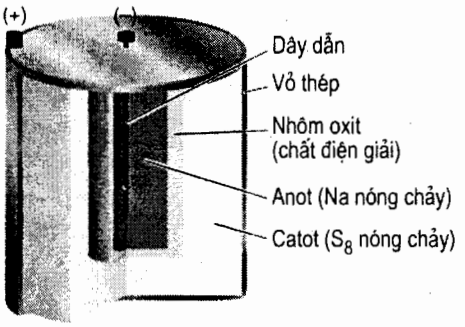
*Ưu điểm :* Pin nhôm – không khí có tỉ lệ điện năng / khối lượng rất cao.

1 mol electron cần 9 g Al ($M_{Al}$ = 26,98 g/mol).

*Nhược điểm :* cần phải nạp định kì nước, Al và than chì.

*b) Ăcquy natri – lưu huỳnh*

Ngược với các pin truyền thống mà điện cực ở trạng thái rắn, chất điện giải ở trạng thái lỏng, dự kiến ăcquy natri – lưu huỳnh có điện cực lỏng và chất điện giải rắn. Natri nóng chảy (ở 98 °C) là anot, $S_8$ nóng chảy (ở 113 °C) là catot (hỗn hợp với bột than chì để tăng độ dẫn điện (hình 9.7).




**Hình 9.7.** Ăcquy natri - lưu huỳnh

Natri chuyển các electron vào dòng điện ngoài, còn $S_8$ bị khử thành ion polisunfua. Chất điện giải là β - alumina, một hỗn hợp các oxit kim loại (Na, Mg, Al) cho phép ion $Na^+$ đi qua để tới catot phản ứng với các ion $nS^{2-}$.

Khi ăcquy phóng điện, ở anot Na bị oxi hoá :

$$2Na_{(l)} \rightarrow 2Na^+_{(l)} + 2e$$

Ở catot S bị khử :

$$\frac{n}{8} S_{8(l)} + 2e \rightarrow nS^{2-}_{(l)}$$

Phản ứng tổng cộng :

$$2Na_{(l)} + \frac{n}{8} S_{8(l)} \rightarrow Na_2S_{n(l)} \qquad E_{pin} = 2,1\ V$$

Khi nạp điện cho ăcquy, các phản ứng trên xảy ra theo chiều ngược lại.

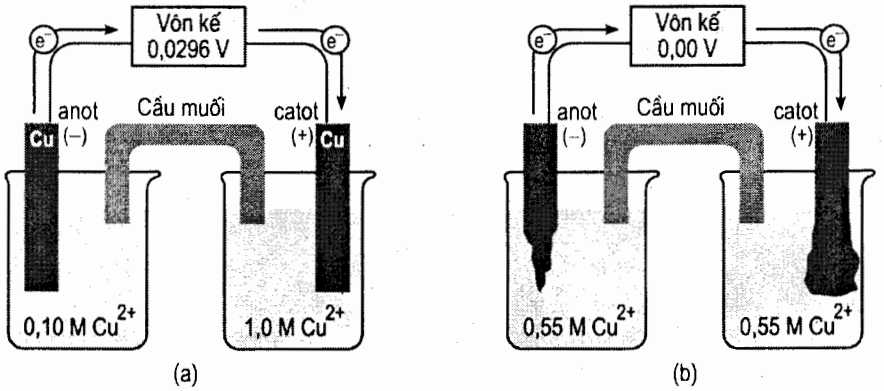
*Ưu điểm :* Ăcquy Na-S có thể cho tới 4 hoặc 5 lần năng lượng trên một đơn vị khối lượng. Có số lần tái nạp nhiều gấp 3 so với ăcquy chì.

*Nhược điểm :* Tốc độ chậm (xe chỉ chạy được khoảng 60 dặm/giờ). Chóng phải nạp điện. Cần khoảng 350 °C để duy trì hoạt động của ăcquy.

## 9.1.5. PIN NỒNG ĐỘ

Ta biết rằng nếu đặt một dung dịch muối đậm đặc tiếp xúc với một dung dịch loãng của muối đó thì chúng sẽ tự trộn lẫn vào nhau, nồng độ của chúng sẽ trở thành bằng nhau và bằng giá trị trung gian giữa các nồng độ ban đầu. Pin nồng độ sử dụng xu hướng tự diễn biến đó để làm phát sinh ra điện năng. Các nhà hoá học, sinh học, đặc biệt là khoa học về môi trường thường hay sử dụng pin nồng độ.

*a) Hoạt động của pin nồng độ*




**Hình 9.8.** Pin nồng độ dựa trên điện cực Cu.

a) Pin hoạt động là do nồng độ của ion $Cu^{2+}$ ở hai điện cực chênh lệch nhau.

b) Pin ngừng hoạt động khi nồng độ dung dịch muối $Cu^{2+}$ ở hai điện cực bằng nhau.

Giả sử có hai nửa pin đều là điện cực đồng, gồm tấm đồng nhúng trong dung dịch muối $Cu^{2+}$ 1M. Khi đó, $E^o$ của pin sẽ bằng 0, vì thế của mỗi nửa phản ứng đều bằng thế điện cực chuẩn và bằng 0,34 V. Nhưng nếu nồng độ của dung dịch muối $Cu^{2+}$ ở phía anot là 0,1M, còn ở phía catot là 1M, tức là lớn gấp 10 lần ở anot (hình 9.8a), thì do xu hướng tự san bằng nồng độ, electron sẽ chuyển từ anot sang catot để giải phóng ion $Cu^{2+}$ vào dung dịch có nồng độ thấp hơn :

$$Cu_{(r)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)}(0,10\,M) + 2e^- \qquad \text{(anot; sự oxi hoá)}$$

Ở catot ion $Cu^{2+}$ sẽ nhận electron trở thành Cu bám vào điện cực. Nhờ thế mà làm giảm ion $Cu^{2+}$ của dung dịch có nồng độ cao hơn :

$$Cu^{2+}_{(aq)}(1,0\,M) + 2e \longrightarrow Cu_{(r)} \qquad \text{(catot; sự khử).}$$

Phương trình tổng cộng là :

$$Cu^{2+}_{(aq)}(1,0\,M) \longrightarrow Cu^{2+}_{aq}(0,1\,M) \qquad E_{pin} = ?$$

Sức điện động của pin được tính theo phương trình Necstơ :

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{Cu^{2+},loãng}}{C_{Cu^{2+},đặc}}$$

$$E_{pin} = 0,0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,10}{1,0} = 0,029V$$

Như vậy, pin nồng độ là pin gồm hai điện cực của cùng một kim loại nhưng nồng độ của ion kim loại thì khác nhau.

Pin nồng độ hoạt động cho đến khi đạt tới trạng thái mà nồng độ của $Cu^{2+}$ ở hai điện cực trở nên bằng nhau, nghĩa là đạt đến trạng thái cân bằng (hình 9.8b).

*Thí dụ :* Một pin nồng độ gồm hai nửa pin $Ag/Ag^+$. Điện cực bạc A nhúng vào dung dịch 0,01 M $AgNO_3$. Điện cực bạc B nhúng vào dung dịch $4,0.10^{-4}$ M $AgNO_3$. Tính thế của pin ở 298 K và cho biết dấu của các điện cực.

*Giải :*

Ở phía điện cực A (nồng độ $Ag^+$ cao hơn) xảy ra sự khử để giảm nồng độ $Ag^+$ :

$Ag^+ + e \rightarrow Ag$ : Sự khử, A là catot và mang điện dương vì ở đó e bị tiêu thụ.

Ở phía điện cực B (nồng độ $Ag^+$ thấp hơn) xảy ra sự oxi hoá để tăng nồng độ $Ag^+$ :

$Ag \rightarrow Ag^+ + e$ : Sự oxi hoá, B là anot và mang điện âm vì ở đó có dư electron do Ag giải phóng ra.

*b)* Ứng dụng của pin nồng độ*

Nguyên tắc của pin nồng độ đã được ứng dụng trong thương mại và trong sinh học. Ứng dụng thương mại quan trọng nhất là dùng để xác định nồng độ ion, đặc biệt là $H^+$ (tức là xác định pH). Người ta chế tạo một pin nồng độ dựa trên nửa phản ứng $2H^+/H_2$, trong đó phía catot là điện cực hiđro chuẩn, còn anot là điện cực giống như vậy nhưng nhúng vào dung dịch có pH chưa biết, phản ứng xảy ra như sau :

$$H_{2\ (k,1atm)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)\ (nồng\ độ\ chưa\ biết)} + 2e \quad ; (anot, sự\ oxi\ hoá)$$

$$2H^+_{aq}\ (1M) + 2e \rightleftharpoons H_{2\ (k,1atm)} \quad ; (catot, sự\ khử)$$

---

$$2H^+_{aq}\ (1M) \rightleftharpoons 2H^+_{aq\ (nồng\ độ\ chưa\ biết)} \qquad E_{pin} = ?$$

Ta viết phương trình Necstơ với n = 2.

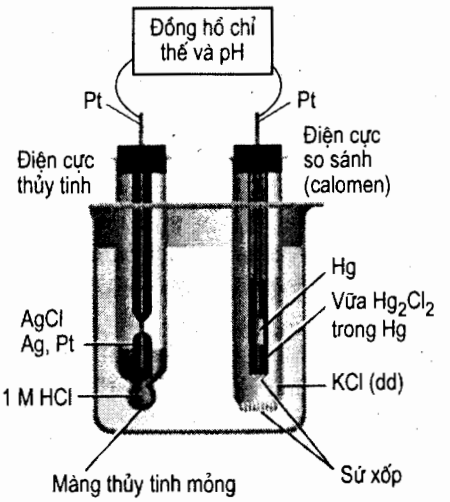
$$E_{pin} = E^{o}_{pin} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{C^2_{H^+}(\text{chưa biết})}{C^2_{H^+}(\text{chuẩn})}$$

$$E_{pin} = 0,0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{C^2_{H^+(\text{chưa biết})}}{1^2} = -\left( \frac{0,059}{2} .2 \lg C_{H^+}(\text{chưa biết}) \right)$$

Vì $-\lg C_{H^+} = pH$

Nên viết được : $E_{pin} = 0,059pH$.

Như vậy, bằng cách đo thế của $E_{pin}$ ta xác định được pH dung dịch. Trong thực tế đo pH, nếu dùng pin nồng độ là các điện cực hiđro sẽ rất cồng kềnh và khó duy trì, bảo quản. Vì thế, người ta dùng máy đo pH (hình 9.9). Cả hai điện cực của máy đo pH đều nhúng vào dung dịch cần xác định pH. Một là điện cực thuỷ tinh gồm bán phản ứng Ag/AgCl trong dung dịch HCl nồng độ xác định (thường là 1M) được bao bọc bởi một lớp màng mỏng (≈ 0,05 mm) làm từ thuỷ tinh đặc biệt rất nhạy cảm với sự thay đổi nồng độ của $H^+$. Điện cực thứ hai thường là điện cực calomen bão hoà gồm có dây platin nhúng vào hỗn hợp gồm $Hg_2Cl_2$ (calomen), Hg lỏng và dung dịch KCl bão hoà. Thế của điện cực thuỷ tinh cho biết tương quan nồng độ $H^+$ của dung dịch bên ngoài và bên trong điện cực. Sự khác nhau về thế giữa hai điện cực sẽ được máy chuyển đổi thành giá trị pH.




**Hình 9.9.** Sơ đồ máy đo pH

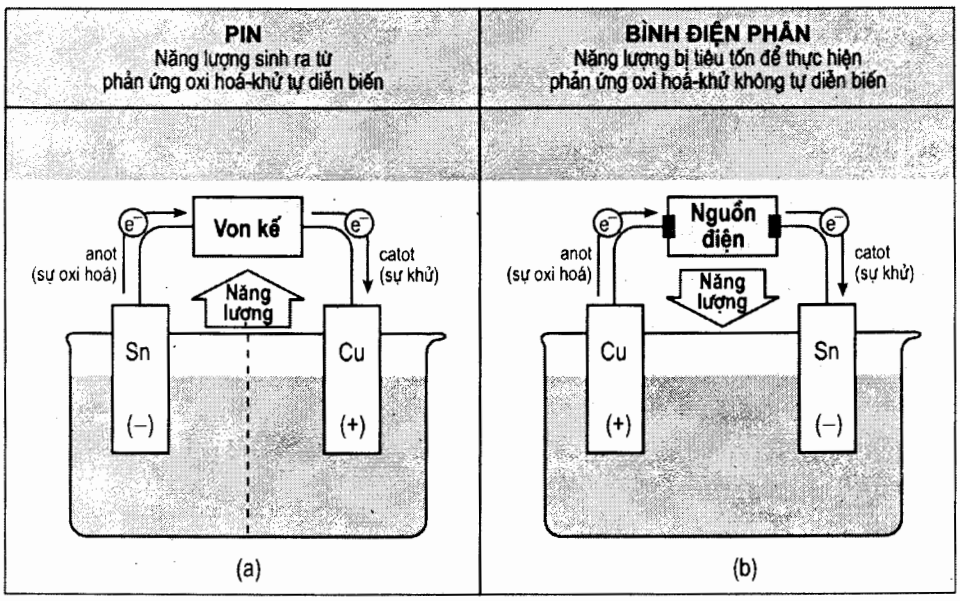
Các tế bào thần kinh điều khiển được mọi hoạt động tư duy, vận động và các chức năng khác là dựa theo nguyên tắc pin nồng độ. Ở màng tế bào thần kinh có những enzim đặc hiệu, chúng sử dụng năng lượng từ sự thuỷ phân ATP (Ađenozin triphophat) giữ cho dung dịch bên trong tế bào có nồng độ $Na^+$ thấp, nồng độ $K^+$ cao, còn bên ngoài thì có nồng độ $Na^+$ cao, nồng độ $K^+$ thấp. Do hệ quả của tương quan nồng độ giữa $Na^+$ và $K^+$, màng tế bào ở phía ngoài dương hơn so với phía trong. Một phần ba ATP của cơ thể dùng để tạo ra và duy trì sự khác nhau về nồng độ đó. (Giải Nobel về hoá học năm 1997 được trao cho Jens C.Skou vì đã làm sáng tỏ cơ chế enzim đó). Khi màng tế bào thần kinh bị kích thích, các ion $Na^+$ tự dồn vào bên trong và trong vòng 0,001 giây phía bên trong màng trở thành dương hơn bên ngoài, làm cho các ion $K^+$ lao ra phía ngoài, và cũng chỉ 0,001 giây, màng tế bào ở phía ngoài lại dương hơn. Sự thay đổi lớn đó về điện tích ở một vùng nào đó của màng tế bào sẽ kích thích các vùng lân cận và sung điện được truyền tới toàn tế bào và truyền tới các tế bào khác.

## 9.2. ĐIỆN PHÂN

Phần trên chúng ta đã xem xét các pin Volta và những quá trình làm phát sinh điện năng từ những phản ứng oxi hoá – khử tự diễn biến. Nguyên tắc của sự điện phân hoàn toàn ngược lại : điện năng lấy từ bên ngoài được dùng để thực hiện phản ứng không tự diễn biến.

### 9.2.1. CẤU TẠO VÀ HOẠT ĐỘNG CỦA BÌNH ĐIỆN PHÂN

Ta hãy xem xét hoạt động của một bình điện phân bằng cách so sánh nó với hoạt động của một pin Ganvani.




**Hình 9.10.** a) Phản ứng giữa Sn và $Cu^{2+}$ tự diễn biến ở pin sinh ra điện thế 0,48 V.
b) Nếu áp đặt thế lớn hơn 0,48 V, pin chuyển thành bình điện phân và phản ứng không tự diễn biến giữa Cu và $Sn^{2+}$ xảy ra. Chú ý sự thay đổi điện cực và hướng của dòng điện

Ở pin Sn - Cu (hình 9.10a), anot thiếc bị oxi hoá đến $Sn^{2+}$, còn các ion $Cu^{2+}$ bị khử đến đồng và bám vào catot Cu vì phản ứng tổng cộng sau tự diễn biến :

$$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e \quad \text{(anot, sự oxi hoá)}$$
$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \quad \text{(catot ; sự khử)}$$
$$Sn + Cu^{2+} \rightarrow Sn^{2+} + Cu \qquad E^{o}_{pin} = 0{,}48\ V \text{ và } \Delta G^{o} = -93\ kJ/mol$$

Phản ứng ngược lại không tự diễn biến và không tự xảy ra được vì $E^{o}$ của nó âm và $\Delta G$ thì dương :

$$Sn^{2+} + Cu \rightarrow Sn + Cu^{2+} \qquad E^{o}_{pin} = -0{,}48\ V \text{ và } \Delta G^{o} = +93\ kJ/mol$$

Tuy nhiên, chúng ta có thể làm phản ứng nghịch đó xảy ra được bằng cách cung cấp một điện thế lớn hơn 0,48 V từ nguồn điện bên ngoài. Để làm được việc đó, ta hãy nối anot của pin với điện cực âm của nguồn điện, khi đó, nó trở thành catot. Nối catot của pin với cực dương của nguồn điện, khi đó, nó trở thành anot (hình 9.8b).

Quá trình điện phân như sau :

Ở catot (điện cực âm), xảy ra sự khử các ion $Sn^{2+}$ bởi electron do nguồn điện ngoài cung cấp: $Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$ (catot, sự khử)

Ở anot (điện cực dương), xảy ra sự oxi hoá Cu do electron bị lấy đi bởi nguồn điện ngoài :

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \quad \text{(anot ; sự oxi hoá)}$$

Phản ứng hoá học xảy ra trong quá trình điện phân nói trên là :

$$Sn^{2+} + Cu \xrightarrow{\text{dòng điện}} Sn + Cu^{2+} \quad \text{(a)}$$

Tương tự, khi xem xét pin Ni – Cl được tạo thành từ điện cực Ni ($Ni^{2+}/Ni$), điện cực clo ($Cl_2/2Cl^-$) ở điều kiện chuẩn thì phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin là tự diễn biến vì :

$$Ni + Cl_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2Cl^- \quad E^o_{pin} = 1,61\,V \text{ và } \Delta G^o = -310,073\ kJ/mol$$

Phản ứng ngược lại không tự diễn biến và không tự xảy ra được vì :

$$Ni^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Ni + Cl_2 \quad E^o_{pin} = -1,61\,V \text{ và } \Delta G^o = +310,073\ kJ/mol$$

Nhưng nếu cung cấp một điện thế lớn hơn 1,61 V bằng cách nối hai điện cực trơ (bằng platin chẳng hạn) nhúng trong dung dịch $NiCl_2$ với nguồn điện một chiều bên ngoài. Quá trình điện phân xảy ra như sau :

Ở catot, xảy ra sự khử các ion $Ni^{2+}$

$$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$$

Ở anot, xảy ra sự oxi hoá các ion $Cl^-$

$$2Cl^- \rightarrow 2Cl + 2e\ ; \qquad 2Cl \rightarrow Cl_2$$

Phản ứng tổng cộng xảy ra là :

$$Ni^{2+} + 2Cl^- \xrightarrow{\text{dòng điện}} Ni + Cl_2 \quad \text{(b)}$$

Như vậy, nguồn điện bên ngoài đã cung cấp năng lượng cần thiết cho các phản ứng không tự diễn biến (a) và (b) xảy ra. Do đó, có thể nói :

Phản ứng oxi hoá – khử xảy ra dưới tác dụng của dòng điện một chiều được gọi là sự điện phân.

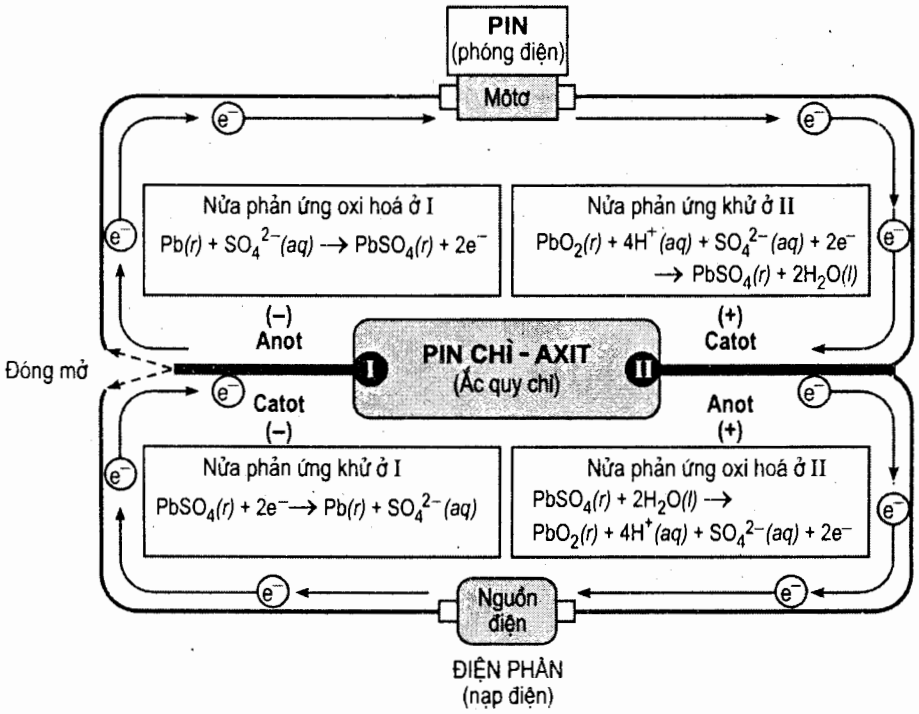
Từ hai thí dụ nêu trên ta thấy, ở bình điện phân cũng như ở pin Ganvani, sự oxi hoá xảy ra ở anot, còn sự khử xảy ra ở catot, nhưng hướng của dòng electron và dấu của các điện cực thì thay đổi ngược nhau. Để hiểu những sự thay đổi đó ta hãy chú ý tới nguyên nhân phát sinh dòng electron.

Ở pin Ganvani, electron phát sinh ở anot làm cho nó âm, electron bị tiêu thụ ở catot nên nó trở thành dương.

Ở bình điện phân, nguồn điện bên ngoài chuyển electron vào catot làm cho nó trở nên âm và lấy electron khỏi anot làm cho nó trở thành dương.

Những pin tái nạp được (ăcquy), khi hoạt động thì đóng vai trò pin Ganvani, khi nạp điện thì đóng vai trò như bình điện phân.

Hình 9.11 minh hoạ điều đó đối với ăcquy chì - axit. Khi sản sinh ra điện, sự oxi hoá xảy ra ở điện cực I làm cho nó trở thành anot âm. Khi tái nạp, sự oxi hoá xảy ra ở điện cực II làm cho nó trở thành anot dương. Tương tự, catot là dương (điện cực II) khi ăcquy sản ra điện, là âm (điện cực I) khi nạp điện vào ăcquy. Dù là sản ra điện hay nạp điện, sự oxi hoá luôn xảy ra ở anot còn sự khử xảy ra ở catot.




**Hình 9.11**

Tóm tắt các quá trình xảy ra ở hai loại bình điện hoá được chỉ ra ở bảng 9.1

***Bảng 9.1.* So sánh pin và bình điện phân**

| Loại bình | ΔG | E | Điện cực | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Tên | Quá trình | Dấu |
| Pin Ganvani | < 0 | > 0 | anot | oxi hoá | – |
| Pin Ganvani | < 0 | > 0 | catot | khử | + |
| Điện phân | > 0 | < 0 | anot | oxi hoá | + |
| Điện phân | > 0 | < 0 | catot | khử | – |

Dựa vào bản chất điện cực người ta phân biệt sự điện phân với anot trơ (anot không tan) và với anot hoạt động (anot hoà tan). Anot trơ là những anot làm bằng các kim loại trơ như Pt, Au ... hoặc phi kim như graphit (than chì). Chúng không bị hoà tan trong quá trình điện phân. Anot hoạt động là những anot làm bằng các kim loại như Cu, Ni ... dễ bị hoà tan trong quá trình điện phân.

Quá trình điện phân thường xảy ra phức tạp nhất là trường hợp điện phân dung dịch chất điện li trong nước. Vì khi sự điện phân xảy ra, các ion dương của chất điện li chuyển về catot, ion âm chuyển về anot, do đó ở khu vực mỗi điện cực thường có mặt một số chất oxi hoá hoặc một số chất khử với khả năng tham gia quá trình khử hoặc quá trình oxi hoá ở mức độ khác nhau. Để tiên đoán được sản phẩm nào sinh ra ở mỗi điện cực, trước tiên chúng ta phải xem xét các khái niệm thế phân huỷ và quá thế.

### 9.2.2. THẾ PHÓNG ĐIỆN. QUÁ THẾ

*a) Thế phóng điện :*

Khi điện phân dung dịch $NiCl_2$ với các điện cực bằng platin, ở catot, Ni xuất hiện trên điện cực tạo thành cặp oxi hoá - khử $Ni^{2+}/Ni$ ; ở anot, clo xuất hiện tạo thành cặp oxi hoá - khử $Cl_2/2Cl^-$. Hai cặp oxi hoá - khử này tạo thành một pin Ganvani : Cặp $Cl_2/2Cl^-$ có thế khử chuẩn cao hơn nên là cực dương, cặp $Ni^{2+}/Ni$ là cực âm. Dòng điện do pin này sinh ra chạy từ điện cực clo (điện cực dương) sang điện cực niken (điện cực âm), nghĩa là ngược chiều với dòng điện bên ngoài dùng để điện phân (hiện tượng này được gọi là sự phân cực hoá khi điện phân). Vì vậy, muốn cho quá trình điện phân xảy ra người ta phải dùng nguồn điện bên ngoài với điện thế bằng 1,85 V.

*Điện thế tối thiểu của dòng điện một chiều bên ngoài cần đặt vào hai điện cực để quá trình điện phân xảy ra được gọi là* ***thế phóng điện*** *và được kí hiệu là* $E_{ph}$.

Đối với sự điện phân dung dịch $NiCl_2$, $E_{ph}$ bằng 1,85 V. Bảng 9.2 dẫn ra giá trị thế phóng điện của một số chất điện li.

***Bảng 9.2.*** **Thế phóng điện $E_{ph}(V)$ của một số chất điện li trong dung dịch 1N**

| Chất điện li | $E_{p.h}(V)$ | Chất điện li | $E_{p.h}(V)$ | Chất điện li | $E_{p.h}(V)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $ZnSO_4$ | 2,30 | $H_3PO_4$ | 1,70 | KOH | 1,67 |
| $Na_2SO_4$ | 2,20 | $H_2O$ | 1,70 | HBr | 0,94 |
| $NaNO_3$ | 2,15 | NaOH | 1,69 | $AgNO_3$ | 0,70 |
| $NiSO_4$ | 2,04 | $HNO_3$ | 1,60 | HI | 0,52 |

*b) Hiện tượng quá thế :*

Ở mục a chúng ta đã thấy, để cho quá trình điện phân dung dịch $NiCl_2$ xảy ra thế phóng điện phải lớn hơn sức điện động của pin Ni – Cl tạo thành. Một cách gần đúng, có thể coi sức điện động của pin Ni – Cl ở điều kiện đó bằng sức điện động $E^o_{pin}$ của nó ở điều kiện tiêu chuẩn :

$$E^o_{pin} = E^o_{Cl_2/2Cl^-} - E^o_{Ni^{2+}/Ni} = 1,36\ V - (-0,25\ V) = 1,61\ V$$

Vì phản ứng trong pin và trong bình điện phân là ngược nhau, nên nếu điện thế ngoài đặt vào hai điện cực đúng bằng 1,61 V thì hệ đạt được trạng thái cân bằng. Như vậy, theo lí thuyết, chỉ cần điện thế bên ngoài vừa vượt quá 1,61 V là quá trình điện phân xảy ra. Tuy nhiên, thực tế lại đòi hỏi tới 1,85 V.

Phân tích tương tự như trên, chúng ta sẽ thấy đại đa số các thế phóng điện cho trong bảng 9.2 đều lớn hơn nhiều so với sức điện động của pin tạo thành khi điện phân.

Hiện tượng khi điện phân dung dịch các chất điện li, người ta phải dùng điện thế phóng điện lớn hơn sức điện động của pin tạo thành khi điện phân được gọi là *quá thế điện phân*. Phần điện thế gia tăng so với sức điện động của pin tạo thành khi điện phân được gọi là *quá thế* và được kí hiệu là $E_{qt}$. Để đơn giản, ta coi sức điện động của pin hình thành bằng $E^o_{pin}$, ta viết được :

$$E_{ph} = E^o_{pin} + E_{qt} \qquad (9.1)$$

mà $$E^o_{pin} = E^o_a - E^o_c$$

nên suy ra

$$E_{ph} = (E^o_a - E^o_c) + E_{qt} \qquad (9.2)$$

Ở đây : $E^o_{pin}$ là sức điện động của pin được tạo thành khi điện phân.

$E^o_a$ là thế khử chuẩn của điện cực dương. $E^o_c$ là thế khử chuẩn của điện cực âm.

Sở dĩ có hiện tượng quá thế là vì trong quá trình điện phân ở các điện cực, các phản ứng điện hoá đều đòi hỏi năng lượng hoạt hoá cao, ngoài ra còn xảy ra nhiều quá trình phụ khác như thấy sau đây.

*c) Quá thế ở catot*

Ở catot ngoài quá trình khử ion kim loại $M^{n+}$ thành kim loại M hoặc ion $H^+$ thành $H_2$ còn có quá trình hình thành và phát triển mạng lưới tinh thể kim loại vừa được giải phóng ra, quá trình chuyển từ nguyên tử H thành phân tử $H_2$, quá trình hấp thụ và giải phóng khí khỏi bề mặt điện cực ... Những quá trình này phụ thuộc vào bản chất và cấu trúc bề mặt điện cực, nêu dù ít hay nhiều đều cần năng lượng hoạt hoá, vì vậy phải tiêu tốn thêm năng lượng. Do đó, điện thế cần để khử cation phải âm hơn thế khử chuẩn $E_c^o$ của chúng một lượng gọi là *quá thế catot*, kí hiệu là $E_{qt,c}$(quy ước $E_{qt} > 0$). Gọi điện thế ngoài cần đặt vào catot để khử được cation là thế phóng điện của cation và kí hiệu là $E_c$ ta có :

$$E_c = E_c^o - E_{qt,c} \tag{9.3}$$

*d) Quá thế ở anot*

Ở anot, ngoài quá trình oxi hoá anion, còn có quá trình hình thành các phân tử khí như $O_2$, $Cl_2$. Sự hình thành các phân tử khí từ nguyên tử luôn đòi hỏi năng lượng hoạt hoá lớn, nghĩa là phải tiêu tốn thêm năng lượng. Vì vậy, điện thế cần đặt vào anot để oxi hoá anion phải dương hơn thế khử chuẩn $E_a^o$ của chúng một lượng gọi là quá thế anot, kí hiệu là $E_{qt,a}$ ($E_{qt} > 0$). Gọi điện thế cần đặt vào anot để khử được anion là thế phóng điện của anion và kí hiệu là $E_a$, ta có :

$$E_a = E_a^o + E_{qt,a} \tag{9.4}$$

Quá thế điện phân chính là tổng của quá thế anot và quá thế catot.

$$E_{qt} = E_{qt,a} + E_{qt,c} \tag{9.5}$$

Thay vào biểu thức (9.2), ta có :

$$E_{ph} = (E_a^o - E_c^o) + E_{qt,a} + E_{qt,c} \tag{9.6a}$$

$$E_{ph} = (E_a^o + E_{qt,a}) - (E_c^o - E_{qt,c}) \tag{9.6b}$$

hoặc $$E_{ph} = E_a - E_c \tag{9.7}$$

Để thuận tiện khi sử dụng, quá thế điện phân thường được liệt kê dưới dạng quá thế anot và quá thế catot. Bảng 9.3 dẫn ra quá thế của hiđro và oxi ở các điện cực khác nhau. Quá thế của kim loại trên điện cực thường là nhỏ nên có thể bỏ qua, trừ trường hợp sắt ($E_{qt}$ = 0,24 V) và niken ($E_{qt}$ = 0,23 V).

*Bảng 9.3.* **Giá trị gần đúng của quá thế $E_{qt}$ (V) của hiđro và oxi trên các điện cực khác nhau**

| Kim loại làm điện cực | $E_{qt}$ của hiđro | $E_{qt}$ của oxi | kim loại làm điện cực | $E_{qt}$ của hiđro | $E_{qt}$ của oxi |
|---|---|---|---|---|---|
| Pd | 0,0 | 0,43 | Cu | 0,23 | – |
| Au | 0,02 | 0,53 | Cd | 0,48 | 0,43 |
| Fe | 0,08 | 0,25 | Sn | 0,53 | – |
| Pt (nhẵn) | 0,10 | 0,60 | Pb | 0,64 | 0,31 |
| Ag | 0,15 | 0,41 | Zn | 0,70 | – |
| Ni | 0,21 | 0,06 | Hg | 0,78 | – |

### 9.2.3. TIÊN ĐOÁN SẢN PHẨM ĐIỆN PHÂN

Chất điện phân có thể ở dạng nguyên chất như $H_2O$, hoặc muối nóng chảy, dạng hỗn hợp muối nóng chảy hoặc dạng dung dịch muối trong nước. Sản phẩm của sự điện phân phụ thuộc vào tính chất của các chất và nhiều yếu tố khác. Chúng ta sẽ xem xét dưới đây.

*a) Điện phân muối nguyên chất nóng chảy*

Tiên đoán sản phẩm trong trường hợp điện phân muối nguyên chất nóng chảy là đơn giản, bởi vì cation thì chuyển về catot và bị khử, còn anion thì chuyển về anot và bị oxi hoá. Muối nóng chảy đóng vai trò chất điện giải, các ion di chuyển do lực hút của các điện cực tích điện ngược dấu.

Thí dụ, điện phân canxi clorua nóng chảy trong bình điện phân với điện cực trơ (chẳng hạn bằng than chì) . ở anot, xảy ra sự oxi hoá các anion $Cl^-$ :

$$2Cl^- \rightarrow 2Cl + 2e \quad ; \qquad 2Cl \rightarrow Cl_2$$

Ở catot, xảy ra sự khử các cation $Ca^{2+}$ :

$$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$$

Phản ứng tổng cộng xảy ra trong quá trình điện phân này là :

$$CaCl_2 \xrightarrow{\text{đòng điện}} Ca + Cl_2$$

*b) Điện phân hỗn hợp muối nóng chảy*

Trong thực thế người ta thường hay gặp các trường hợp điện phân hỗn hợp muối nóng chảy để điều chế một kim loại nào đó.

Trường hợp này cần phải biết tiểu phân nào sẽ phản ứng ở điện cực nào ? Quy tắc chung trong sự điện phân là : Tiểu phân nào dễ bị oxi hoá hơn (chất khử mạnh hơn) sẽ phản ứng phóng điện ở anot, tiểu phân nào dễ bị khử hơn (chất oxi hoá mạnh hơn) sẽ phản ứng phóng điện ở catot.

Cần chú ý rằng đối với sự điện phân hỗn hợp muối nóng chảy, ta không thể sử dụng các giá trị $E^0$ trong bảng thế điện cực chuẩn để xét đoán chất nào dễ bị oxi hoá hoặc dễ bị khử hơn. Bởi vì các giá trị đó liên quan tới sự chuyển từ ion hiđrat hóa thành đơn chất ở điều kiện tiêu chuẩn, chẳng hạn : $M^{n+}_{(aq)} + ne \rightarrow M_{(r)}$. Còn khi điện phân các muối nóng chảy thì không hề có các ion $_{(aq)}$. Chúng ta phải dựa vào những kiến thức về sự biến đổi tuần hoàn tính chất nguyên tử của các nguyên tố để tiên đoán xem ion nào dễ nhận hoặc dễ mất electron hơn.

*Thí dụ :* Một kĩ sư hoá học điện phân nóng chảy hỗn hợp tự nhiên NaBr và $MgCl_2$. Hãy tiên đoán các chất hình thành ở mỗi điện cực. Viết các nửa phản ứng và phản ứng tổng cộng trong quá trình điện phân đó.

*Giải :*

Ion có thể bị khử ở catot : $Na^+$ và $Mg^{2+}$.

Ion có thể bị oxi hoá ở anot : $Br^-$ và $Cl^-$.

Mg ở bên phải Na trong chu kì 3. Năng lượng ion hoá của các nguyên tử tăng từ trái sang phải trong một chu kì, nghĩa là Mg có năng lượng ion hoá lớn hơn Na, suy ra $Mg^{2+}$ dễ nhận electron hơn và dễ bị khử hơn $Na^+$. Do đó, ở catot, xảy ra sự khử ion $Mg^{2+}$ :

$$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$$

Brom đứng dưới clo trong nhóm VIIA. Độ âm điện của các nguyên tử giảm từ trên xuống dưới trong một nhóm nên Br có độ âm điện nhỏ hơn Cl. Do đó, $Br^-$ giữ electron kém chặt hơn $Cl^-$ và nó dễ bị oxi hoá hơn. Vì vậy, ở anot xảy ra sự oxi hóa ion $Br^-$ :

$$2Br^- \rightarrow 2Br + 2e ; \qquad 2Br \rightarrow Br_2$$

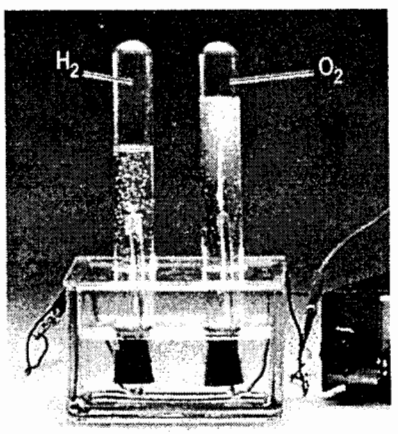
Phương trình phản ứng tổng cộng trong bình điện phân là :

$$Mg^{2+} + 2Br^- \xrightarrow{\text{dòng điện}} Mg + Br_2$$

Chú ý : Nhiệt độ bình điện phân cao hơn nhiệt độ nóng chảy của Mg nên Mg sinh ra ở dạng lỏng, còn $Br_2$ thì chuyển thành thể khí.

*c) Điện phân nước và các nửa phản ứng không tiêu chuẩn*

Nước tinh khiết rất khó bị điện phân vì nó điện li không đáng kể nên có rất ít ion để dẫn điện. Khi thêm vào nước một muối không phản ứng (như $Na_2SO_4$), quá trình điện phân sẽ xảy ra nhanh hơn. Thiết bị điện phân nước được mô tả ở hình 9.12.




**Hình 9.12.** Điện phân nước trong phòng thí nghiệm

Ở anot, nước tinh khiết bị oxi hoá : ($C_{H^+} = 10^{-7}M$) với thế tương ứng là :

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e; \qquad -E = -0,817\ V \text{ (xem mục 8.6.2)}$$

Ở catot, nước bị khử :

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad E = -0,413\ V$$

Phản ứng tổng cộng trong quá trình điện phân nước là :

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \qquad E = -1,23\ V$$

Với các dung dịch ion trơ trong nước thì $C_{H^+}$ và $C_{OH^-}$ xấp xỉ là $10^{-7}M$ nên ta sẽ sử dụng các nửa phản ứng và giá trị thế điện cực E không chuẩn để tiên đoán sản phẩm ở các điện cực.

*d) Điện phân dung dịch chất điện li trong nước*

Để tiên đoán sản phẩm ở điện cực khi điện phân dung dịch chất điện li ta có thể so sánh thế của các nửa phản ứng khác nhau ở các điện cực.

*1. Quá trình khử ở catot :*

Ở catot xảy ra quá trình khử ion kim loại ($M^{n+}$) với thế phóng điện $E_{c,M^{n+}}$ hoặc khử $H_2O$ với thế phóng điện $E_{c,H_2O}$ :

$$M^{n+} + ne \rightarrow M \qquad E_{c,M^{n+}}$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad E_{c,H_2O}$$

Vì catot đóng vai trò là tác nhân khử (tức vai trò của một nửa phản ứng) nên muốn khử được ion $M^{n+}$ hay $H_2O$ (tức là muốn cho các nửa phản ứng trên xảy ra theo chiều thuận) thì thế của nguồn điện ngoài đặt vào catot (kí hiệu là $E_{c,\ ngoài}$) phải âm hơn (nhỏ hơn) thế phóng điện của $M^{n+}$ hoặc âm hơn thế phóng điện của nước (mục 8.3.2), tức là :

$$E_{c,\ ngoài} < E_{c,M^{n+}} \qquad E_{c,M^{n+}} - E_{c,\ ngoài} = E > 0$$

$$E_{c,\ ngoài} < E_{c,H_2O} \qquad E_{c,H_2O} - E_{c,\ ngoài} = E > 0$$

Theo nhiệt động học E càng lớn thì $\Delta G$ càng âm, phản ứng càng dễ xảy ra (mục 8.6.2), do đó giữa ion kim loại $M^{n+}$ và $H_2O$, tiểu *phân nào có thế phóng điện $E_c$ lớn hơn (kém âm hơn)* thì ở catot, nó sẽ bị khử trước. Hiểu một cách đơn giản, *tiểu phân nào* có thế phóng điện kém âm hơn tức là dễ bị khử hơn, thì sẽ bị khử trước.

*2. Quá trình oxi hoá ở anot :*

Ở anot xảy ra quá trình oxi hoá các anion gốc axit, hoặc $H_2O$, hoặc oxi hoá kim loại dùng làm anot :

$$2X^{n-} \rightarrow X_2 + 2ne \qquad E_{a,X^{n-}}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \qquad E_{a,H_2O}$$

$$M \rightarrow M^{n+} + ne \qquad E_{a,M}$$

Tương tự như phân tích ở trên, vì anot đóng vai trò là tác nhân oxi hoá nên muốn oxi hoá được các chất khử trên thì điện thế của nguồn điện ngoài đặt vào anot (kí hiệu là $E_{a,\ ngoài}$) phải dương hơn thế phóng điện của $X^{n-}$, của $H_2O$ hoặc thế hoà tan của kim loại làm anot (kí hiệu là $E_{a,M}$), nghĩa là :

$$E_{a,\ ngoài} - E_{a,X^{n-}} = E > 0$$

$$E_{a,\ ngoài} - E^o_{a/H_2O} = E > 0$$

$$E_{a,\ ngoài} - E_{a,M} = E > 0$$

Do đó, chất khử nào có *thế phóng điện hoặc thế hoà tan nhỏ hơn (kém dương hơn) thì ở anot, nó sẽ bị oxi hoá trước.*

*Thí dụ.* Điện phân dung dịch KI trong nước với anot trơ là Pt nhẵn, quá thế đối với $H_2$ bằng 0,1 V, quá thế đối với $O_2$ bằng 0,6 V, quá thế với K và $I_2$ không đáng kể.

Ở catot có các chất oxi hoá là $K^+$ và $H_2O$, ta hãy tính thế phóng điện của chúng dựa vào biểu thức (9.3) :

$$K^+ + e \rightarrow K \qquad E_{c,K^+} = E^o_{K^+/K} - E_{qt,c} = -2,93 - 0 = -2,93\,(V)$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-; \qquad E_{c,H_2O} = -0,413\ V - 0,1V = -0,513\ V$$

$E_{c,H_2O}$ kém âm hơn, nên nước dễ bị khử hơn $K^+$, do đó $H_2$ được hình thành ở catot.

Ở anot có các chất khử là $I^-$ và $H_2O$, ta hãy tính thế phóng điện của chúng dựa vào biểu thức (9.4).

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e \qquad E_{a,I^-} = E^o_{I_2/2I^-} + E_{qt,a} = 0,54 + 0 = 0,54\ V$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \qquad E_{a,H_2O} = E^o_{O_2/H_2O} + E_{qt,a} = 0,817 + 0,6 = 1,417\ V$$

$I^-$ có thế phóng điện nhỏ hơn $H_2O$ nên $I_2$ được tạo ra ở anot.

Phương trình phản ứng tổng cộng trong quá trình điện phân là :

$$2KI + 2H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} H_2 + I_2 + 2KOH$$

*Thí dụ 2*. Điện phân dung dịch NaCl đậm đặc trong nước với anot trơ là Pt nhẵn, $E_{qt,Na^+}$ và $E_{qt,Cl^-}$ không đáng kể ; $E_{qt,O_2} = 0,6$ V ; $E_{qt,H_2} = 0,1$.

Ở catot có các chất oxi hoá là $Na^+$ và $H_2O$ nên có hai khả năng :

$$Na^+ + e \rightarrow Na \; ; \qquad E_{c,Na^+} = -2,71 \text{ V} - E_{qt,c} = -2,71 \text{ V}$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \; ; \; E_{c,H_2O} = -0,413 \text{ V} - 0,1 \text{ V} = -0,513 \text{ V}$$

$E_{c,H_2O}$ kém âm hơn, nước dễ bị khử hơn $Na^+$, do đó $H_2$ được hình thành ở catot.

Ở anot có các chất khử là $Cl^-$ và $H_2O$ nên có hai khả năng :

$$2Cl^- \rightarrow 2Cl + 2e \; ; \; 2Cl \rightarrow Cl_2 \qquad E_{a,Cl^-} = 1,36 \text{ V} + E_{qt,a} = 1,36 \text{ V}.$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \; ; \qquad E_{a,H_2O} = 0,817 \text{ V} + 0,6 \text{ V} = 1,417 \text{ V}.$$

Chính là do quá thế của $O_2$ là 0,6 V đã làm cho thế phóng điện của $H_2O$ để tạo thành $O_2$ (1,42 V), trở nên lớn hơn thế cần thiết để tạo thành $Cl_2$ là 1,36 V. Do đó, việc tạo thành $Cl_2$ từ $Cl^-$ thuận lợi hơn, nên $Cl_2$ được hình thành ở anot.

Phản ứng tổng cộng trong quá trình điện phân là :

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} H_2 + Cl_2 + 2NaOH$$

*Thí dụ 3* . Điện phân dung dịch $NiSO_4$ trong nước :

- Trường hợp dùng anot hoà tan là niken, $E_{qt,Ni} = 0,23$ V ; $E_{qt,H_2} = 0,21$ V ; $E_{qt,O_2} = 0,06$V .

Ở catot có các chất oxi hoá là $Ni^{2+}$ và $H_2O$ nên có hai khả năng :

$$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni \; ; \qquad E_{c,Ni^{2+}} = -0,25 \text{ V} - 0,23\text{V} = -0,48 \text{ V}$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \; ; \qquad E_{c,H_2O} = -0,413 \text{ V} - 0,21 \text{ V} = -0,623 \text{ V}$$

$E_{c,Ni^{2+}}$ bằng –0,48 V kém âm hơn, nên kim loại niken thoát ra ở catot.

Ở anot có các chất khử là $SO_4^{2-}$, $H_2O$ và Ni dùng làm anot nên có 3 khả năng :

$$2SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2e \quad ; \quad E_{a,SO_4^{2-}} = 2,01\ V$$

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \; ; \; E_{a,H_2O} = 0,817\ V + 0,06V = 0,877\ V$$

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e \quad ; \; E_{a,Ni} = -0,25\ V + 0,23\ V = -0,02\ V$$

Ở đây thế hoà tan của niken là nhỏ nhất nên anot niken bị hoà tan.

Như vậy, trong quá trình điện phân dung dịch $NiSO_4$ với anot tan là niken, kim loại niken đã bị hoà tan và chuyển dần từ anot sang catot. Vì vậy, quá trình này được dùng để tinh chế niken hoặc mạ niken (catot là vật cần được mạ).

- Trường hợp dùng anot không tan (anot trơ là Pt nhẵn).

Ở catot, kim loại niken được thoát ra như trường hợp trên.

Ở anot có các chất khử là $SO_4^{2-}$ và $H_2O$ nên có hai khả năng :

$$2SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2e \; ; \qquad E_{a,SO_4^{2-}} = 2,01\ V$$

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \; ; \qquad E_{a,H_2O} = 0,817\ V + 0,6V = 1,417\ V$$

$E_{a,H_2O}$ nhỏ hơn nên nước dễ bị oxi hoá hơn $SO_4^{2-}$ và $O_2$ được hình thành ở anot.

Từ sự phân tích các thí dụ trên và các kết quả nghiên cứu khác, người ta đã rút ra một số kết luận về sự điện phân dung dịch chất điện li trong nước như sau :

1. Cation của các kim loại kém hoạt động như Au, Ag, Cu, Cr, Pt và Cd thì bị khử thành kim loại.

2. Cation của các kim loại hoạt động gồm các kim loại nhóm IA, IIA, và Al nhóm IIIA thì không bị khử, mà thay vào đó là nước bị khử thành $H_2$ và $OH^-$.

3. Các anion halogenua (trừ $F^-$) bị oxi hoá do quá thế của sự tạo thành $O_2$ lớn.

4. Các anion như $F^-$, $SO_4^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $NO_3^-$ và $PO_4^-$ không bị oxi hoá mà thay vào đó nước bị oxi hoá thành $O_2$ và $H^+$. Sở dĩ các oxoanion không bị oxi hoá là vì các nguyên tố phi kim trung tâm đã ở trạng thái oxi hoá cao.

5. Phần lớn các kim loại dùng làm anot như Cr, Ni, Cu ... (trừ một số kim loại rất kém hoạt động như Au, Pt, Pd ...) đều bị oxi hoá thành cation $M^{n+}$, nghĩa là các kim loại đó bị hoà tan.

## 9.2.4. CÁC ĐỊNH LUẬT VỀ SỰ ĐIỆN PHÂN

*a) Nội dung các định luật Faraday :*

Bằng con đường thực nghiệm, nhà bác học Anh Faraday (M. Faraday, 1791 – 1867) đã tìm ra sự phụ thuộc giữa lượng điện đi qua chất điện phân và khối lượng của các chất thoát ra ở mỗi điện cực trong quá trình điện phân và thiết lập thành hai định luật :

**Định luật Faraday thứ nhất.** *Khối lượng của chất thoát ra ở mỗi điện cực khi điện phân tỉ lệ thuận với lượng điện đã đi qua chất điện phân.*

**Định luật Faraday thứ hai.** *Khi cho những lượng điện bằng nhau đi qua các chất điện phân khác nhau thì khối lượng của các chất thoát ra tỉ lệ với các đương lượng của chúng.*

Biểu thức toán học của hai định luật Faraday nêu trên là :

$$m = \frac{Đ.q}{F} \tag{9.7}$$

Ở đây : m là khối lượng của chất thoát ra ở điện cực (tính ra gam), Đ là đương lượng gam của chất đó, q là lượng điện đi qua chất điện phân, F là hằng số, gọi là số Faraday = 96500 culong. $mol^{-1}$.

Đương lượng gam liên hệ với khối lượng mol nguyên tử như sau :

$$Đ = \frac{A}{n}$$

Ở đây, A là khối lượng mol nguyên tử (g/mol), n là số electron trao đổi trong phản ứng điện cực.

Lượng điện liên quan với cường độ dòng điện và thời gian dòng điện đi qua như sau :

$$q = It$$

Ở đây I là cường độ dòng điện (tính ra ampe), t là thời gian điện phân (tính ra s).

Do đó công thức Faraday (9.7) có thể viết là :

$$m = \frac{Đ\,It}{F} \tag{9.8}$$

hay

$$m = \frac{AIt}{nF} \tag{9.9}$$

*b) Ứng dụng của định luật Faraday*

Dựa vào định luật Faraday có thể tính khối lượng các chất thoát ra ở mỗi điện cực hoặc lượng điện cần tiêu tốn và thời gian cần thiết để dòng điện đi qua chất điện phân.

*Thí dụ 1.* Tính khối lượng Cu thoát ra ở catot khi cho dòng điện 5 ampe đi qua dung dịch $CuSO_4$ trong 1 giờ.

Áp dụng công thức (9.8) với $Đ_{Cu} = 31,8$, ta tính được khối lượng của Cu thoát ra ở catot là :

$$m_{Cu} = \frac{31,8.5.3600}{96.500} = 5,93 \text{ gam}$$

*Thí dụ 2.* Cần phải cho dòng điện 5 ampe đi qua dung dịch $H_2SO_4$ trong thời gian bao nhiêu lâu để thu được 3 g khí oxi. Khối lượng mol nguyên tử của oxi là 16.

Áp dụng công thức (9.9).

$$m_{O_2} = \frac{AIt}{nF}$$

Suy ra $$t = \frac{m_{O_2}.n.F}{A.I} = \frac{3.2.96500}{16.5} = 7237,5 \text{ s}$$

### 9.2.5. ỨNG DỤNG CỦA SỰ ĐIỆN PHÂN

Phương pháp điện phân được ứng dụng rất rộng rãi trong thực tế sản xuất và trong phòng thí nghiệm nghiên cứu.

Trong công nghiệp hoá chất, điện phân thường được dùng để tách lấy đơn chất từ hợp chất. Nhiều quá trình điện phân giữ vai trò then chốt trong sản xuất như :

– Sản xuất NaOH, $Cl_2$ bằng phương pháp điện phân dung dịch NaCl đậm đặc. Trong quá trình điện phân, sản phẩm tạo ra là NaOH, $H_2$ và $Cl_2$ chứ không phải $O_2$ là do quá thế của $O_2$ quá lớn, (xem mục 9.3.3). Clo là một trong mười hoá chất được sản xuất nhiều nhất. Vì vậy, có thể nói rằng các nhà sản xuất đã thu lợi hàng tỉ đô la là nhờ vào việc ứng dụng quá thế điện phân.

– Sản xuất các khí $H_2$, $O_2$ bằng phương pháp điện phân dung dịch $K_2SO_4$, $H_2SO_4$, NaOH ... thực chất là điện phân nước, còn các chất muối, axit, kiềm chỉ đóng vai trò làm tăng độ dẫn điện của dung dịch. Trong phòng thí nghiệm, sự điện phân nước thành $H_2$ và $O_2$ đã được thực hiện từ năm 1800 và đến nay vẫn được sử dụng để điều chế $H_2$ và $O_2$ siêu tinh khiết.

– Sản xuất Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, $Cl_2$, $Br_2$ ... bằng phương pháp điện phân các muối halogenua nóng chảy.

– Sản xuất Al bằng phương pháp điện phân $Al_2O_3$ nóng chảy có thêm $Na_3AlF_6$ (criolit) để giảm nhiệt độ nóng chảy của nhôm oxit.

– Sản xuất $KClO_3$ bằng phương pháp điện phân dung dịch KCl đặc, nóng ...

– Điều chế các kim loại tinh khiết.

Bằng phương pháp điện phân người ta có thể thu được các kim loại có độ tinh khiết cao như Zn, Cd, Mn, Cr và Fe. Thí dụ, khi điện phân dung dịch $ZnSO_4$ đã được tinh chế và thêm $H_2SO_4$, do quá thế của $H_2$ trên Zn khá lớn, nên ở catot không tạo ra $H_2$ và tạo ra kim loại Zn. Sản phẩm Zn thu được đạt độ tinh khiết 99,99 %.

– Tinh chế kim loại

Nhờ phương pháp điện phân có thể tinh chế hàng loạt kim loại như Cu, Ag, Au, Ni, Co và Pb. Phổ biến nhất là tinh chế đồng. Đồng thô (lẫn tạp chất) được dùng làm anot, nhúng trong dung dịch điện phân $CuSO_4$. Đồng tinh khiết được dùng làm catot. Các ion $Cu^{2+}$ từ sự hoà tan anot chuyển về catot và bị khử thành đồng tinh khiết bám vào catot.

– Đúc các đồ vật bằng kim loại được tiến hành tương tự như tinh chế kim loại. Trong quá trình điện phân, kim loại anot tan dần thành $M^{n+}$ và bị khử thành kim loại bám thành lớp trên khuôn đúc ở catot.

– Mạ điện

Trong kĩ thuật, người ta mạ các kim loại như Zn, Cd, Cu, Ni, Cr, Sn, Ag và Au lên bề mặt các đồ vật bằng kim loại để chống gỉ, tăng vẻ bóng, đẹp của đồ vật bằng phương pháp điện phân. Trong mạ điện, kim loại để mạ được dùng làm anot nhúng trong dung dịch muối của nó. Vật cần mạ được dùng làm catot. Trong quá trình điện phân, kim loại làm anot tan dần thành $M^{n+}$ còn ở catot, $M^{n+}$ bị khử thành lớp kim loại bám trên bề mặt đồ vật làm catot.

– Phân tích định tính, định lượng và tách các kim loại trong hỗn hợp của chúng. Nguyên tắc dựa trên thế phóng điện khác nhau của các ion kim loại trong hỗn hợp. Thí dụ :Trong dung dịch có chứa đồng thời một số ion kim loại khác nhau. Bằng cách tăng dần điện thế đặt vào hai điện cực của bình điện phân, các kim loại lần lượt thoát ra ở điện cực. Qua đó xác định được trong dung dịch có những ion kim loại nào và khối lượng của chúng là bao nhiêu.

## 9.3.* TÁCH CÁC ĐƠN CHẤT TỪ HỢP CHẤT

Đại đa số nguyên tố hoá học trên quả đất đều nằm trong thành phần của các hợp chất. Tuỳ theo trạng thái oxi hoá của nguyên tố mà đơn chất có thể được điều chế bằng quá trình khử hoặc bằng quá trình oxi hoá.

### 9.3.1. NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH KHỬ OXIT KIM LOẠI

Quá trình khử được dùng để tách nguyên tố mà trong hợp chất chúng ở dưới dạng ion dương hoặc nguyên tử phân cực dương. Những nguyên tố đó chủ yếu là kim loại và hiđro.

Oxi chiếm khoảng 50% trọng lượng của vỏ quả đất, vì vậy trong tự nhiên rất nhiều kim loại tồn tại ở dạng oxit. Ngoài ra nếu kim loại tồn tại dưới dạng quặng sunfua hoặc cacbonat, người ta cũng dễ dàng chuyển hoá chúng thành oxit.

Quá trình khử quặng oxit kim loại thành kim loại có thể thực hiện bằng phương pháp dùng các chất khử hoá học hoặc bằng phương pháp điện phân

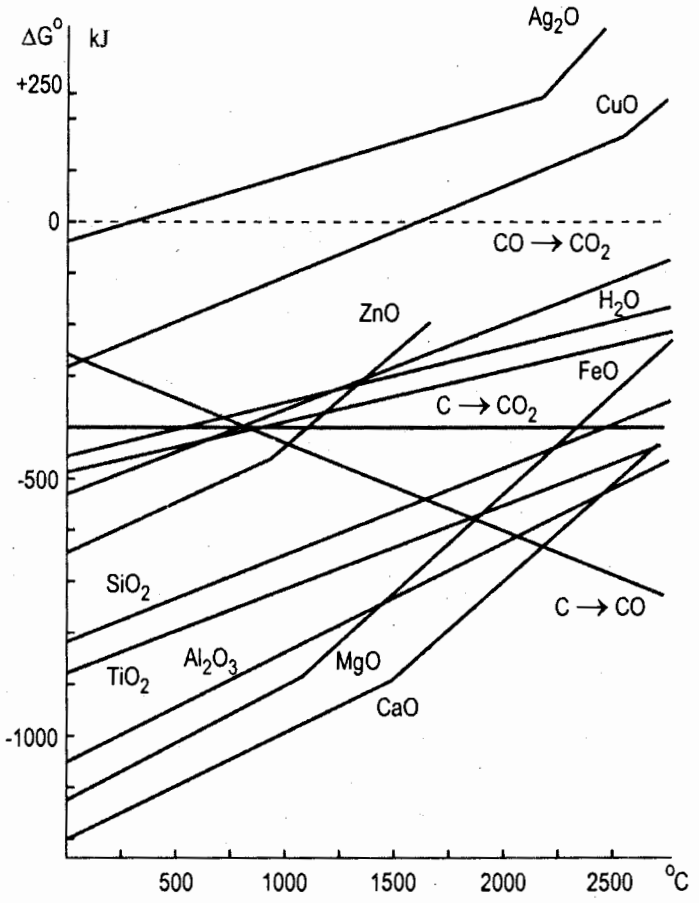
*a) Giản đồ Elingam (Ellingham)*

Giản đồ Elingam được xây dựng dưới dạng đồ thị sự phụ thuộc biến thiên năng lượng Gip tạo thành của các oxit vào nhiệt độ. Các giá trị $\Delta G^o$ đều được tính đối với 1 mol $O_2$ (hình 9.13).

Từ giản đồ ta thấy, độ dốc của các đường biểu diễn $\Delta G - T$ đối với các oxit là khác nhau. Năng lượng Gip hình thành chuẩn của các oxit được tính theo hệ thức :

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

Nếu chấp nhận những biến đổi của nhiệt tạo thành $\Delta H^o$ và biến thiên entropi tạo thành $\Delta S^o$ của các oxit theo nhiệt độ là nhỏ, có thể bỏ qua, thì độ dốc của các đường thẳng trên giản đồ chỉ liên quan đến biến thiên entropi của phản ứng tạo thành oxit và khi đó :




**Hình 9.13.** Giản đồ Elingam đối với sự khử oxit kim loại

$$\frac{d\Delta G^o}{dt} = -\Delta S^o$$

Biểu thức đó cho thấy : $\Delta S^o$ của phản ứng càng lớn thì độ dốc của đường biểu diễn $\Delta G - T$ càng lớn. Như vậy, nếu trong phản ứng oxi hoá, có các chất khí bị tiêu thụ thì sau phản ứng, số mol khí bị giảm đi thì $\Delta S^o$ của phản ứng là âm ($\Delta S^o < 0$) và độ dốc của đường $\Delta G^o - T$ là dương, nghĩa là đường thẳng đi lên khi nhiệt độ tăng tức là năng lượng Gip tạo thành của oxit tăng lên theo nhiệt độ ). Điều đó xảy ra ở các phản ứng tạo thành oxit kim loại và $H_2O$ từ các đơn chất, phản ứng oxi hoá CO thành $CO_2$ (hình 9.13).

$$xM_{(r)} + \frac{y}{2}O_{2(k)} \longrightarrow M_xO_{y(r)} \quad (1)$$

$$2H_{2(k)} + O_{2(k)} \longrightarrow 2H_2O_{(k)} \quad (2)$$

$$2CO_{(k)} + O_{2(k)} \longrightarrow 2CO_{2(k)} \quad (3)$$

Biến thiên entropi chuẩn của phản ứng (1) luôn mang giá trị âm, của phản ứng (2) là $-88,64\ J.mol^{-1}.K^{-1}$, của phản ứng (3) là $-172,82\ J.mol^{-1}.độ^{-1}$.

Xét phản ứng oxi hoá C thành $CO_2$ :

$$C_{(r)} + O_{2(k)} \longrightarrow CO_{2(k)} \quad (4)$$

Số mol khí không thay đổi sau phản ứng nên biến thiên entropi của phản ứng (4) khá nhỏ ($\Delta S^o = 2,9\ J.mol^{-1}.độ^{-1}$), do đó đường biểu diễn hầu như là một đường thẳng nằm ngang, song song với trục hoành và năng lượng Gip tạo thành của $CO_2$ gần như không thay đổi khi nhiệt độ tăng.

Xét phản ứng oxi hoá C thành CO :

$$2C_{(r)} + O_{2(k)} \longrightarrow 2CO_{(k)} \quad (5)$$

Số mol khí tăng, biến thiên entropi của phản ứng (5) tăng ($\Delta S^o = 178,52\ J.mol^{-1}.độ^{-1}$) nên đường biểu diễn có độ dốc âm và năng lượng Gip tạo thành của CO giảm xuống khi nhiệt độ tăng (hình 9.13).

*b) Ứng dụng giản đồ Elingam*

Mặc dù các phản ứng oxi hoá – khử không phải luôn đạt tới cân bằng, nhiệt động học vẫn được áp dụng để xác định phản ứng nào có thể thực hiện được. Tiêu chuẩn để xác định là ở điều kiện đã cho năng lượng Gip của phản ứng phải âm. Thường người ta chỉ cần xem xét năng lượng Gip chuẩn $\Delta G^o$ cũng đủ, bởi vì nó có quan hệ với hằng số cân bằng :

$$\Delta G^o = -RT\ln K$$

Khi $\Delta G^o < 0$ thì $K > 1$, do đó phản ứng là thuận lợi. Tốc độ phản ứng cũng cần được chú ý nhưng ở nhiệt độ cao, nói chung tốc độ phản ứng lớn, nên thường thì những phản ứng nào được phép về mặt nhiệt động học đều có thể xảy ra được.

Nếu $\Delta G^o$ tạo thành của một oxit tự nó đã có giá trị dương ở nhiệt độ nào đó thì phản ứng nghịch, sự phân huỷ oxit sẽ tự xảy ra không cần dùng thêm chất khử. Hình 9.13 cho thấy đối với $Ag_2O$, ở khoảng nhiệt độ trên 250 °C, $\Delta G^o$ có giá trị dương nên oxit đó không bền, khi đun nóng đã phân huỷ thành Ag và $O_2$. Đối với hầu hết các oxit kim loại thì phải dùng chất khử mới khử được oxit kim loại thành kim loại. Những chất khử thường dùng ở đây là than cốc, hiđro hoặc kim loại có tính khử mạnh hơn. Giá trị $\Delta G^o$ của mỗi phản ứng khử oxit kim loại phụ thuộc vào nhiệt độ. Giản đồ Elingam cho thấy sự phụ thuộc đó, nghĩa là cho thấy giá trị $\Delta G^o$ của mỗi phản ứng khử ở từng nhiệt độ. Trên cơ sở đó có thể lựa chọn chất khử và nhiệt độ để khử một oxit kim loại nào đó thành kim loại. Mặt khác, cũng có thể

biết, đối với một chất khử cụ thể, nó có thể khử được những oxit kim loại nào ở nhiệt độ nào thành kim loại.

*Thí dụ 1.* Ở nhiệt độ tối thiểu là bao nhiêu thì ZnO có thể bị khử thành kim loại bởi C ?

Ở hình 9.13, đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của ZnO vượt lên trên đường biểu diễn của CO ở khoảng 950 °C. Do đó, ở khoảng nhiệt độ trên 950 °C thì C có thể khử ZnO thành Zn. Thật vậy, phản ứng tạo thành ZnO và CO từ các đơn chất ở trên 950 °C như sau :

$$C_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} \longrightarrow CO_{(k)} \qquad (1)$$

$$Zn_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} \longrightarrow ZnO_{(r)} \qquad (2)$$

Lấy phản ứng (1) trừ đi phản ứng (2) ta được phương trình phản ứng khử ZnO bằng C ở trên 950 °C :

$$C_{(r)} + ZnO_{(r)} \longrightarrow Zn_{(l)} + CO_{(k)} \qquad (3')$$

Năng lượng Gip của phản ứng (3') là :

$$\Delta G^o_{(\text{phản ứng 3})} = \Delta G^o_{(\text{phản ứng 1})} - \Delta G^o_{(\text{phản ứng 2})}$$

Giá trị năng lượng Gip của phản ứng (3) là âm bởi vì ở khoảng nhiệt độ trên 950 °C, giá trị năng lượng Gip tạo thành của CO (phản ứng (1)) âm hơn năng lượng Gip tạo thành của ZnO (phản ứng (2)). Như vậy, phản ứng khử ZnO thành Zn bằng C là thuận lợi về mặt nhiệt động học ở trên 950 °C.

*Thí dụ 2.* Hãy xét xem ở 1000 °C và ở 1500 °C, FeO có thể bị khử thành kim loại bởi các chất khử nào ?

Từ hình 9.13 ta thấy ở 1000 °C, đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của oxit các nguyên tố C, Zn, Si, Ti, Al, Mg và Ca nằm ở phía dưới đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của FeO, nên giá trị $\Delta G^o$ của các phản ứng khử FeO bằng các nguyên tố trên đều âm. Vì vậy, về mặt nhiệt động học, các phản ứng khử FeO đó đều có thể xảy ra. Ở 1500 °C, có thể dùng tất cả các chất khử trên để khử FeO thành kim loại, trừ Zn, bởi vì từ khoảng 1300 °C trở lên đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của ZnO nằm phía trên đường $\Delta G^o$ tạo thành của FeO. Do đó đối với phản ứng khử FeO bằng Zn ở 1500 °C :

$$FeO_{(r)} + Zn_{(l)} \longrightarrow Fe_{(l)} + ZnO_{(r)}$$

$\Delta G^o > 0$, nên phản ứng thuận không có khả năng xảy ra, nghĩa là Zn không khử được FeO thành kim loại.

Từ thí dụ 1 và 2 ta có thể rút ra nhận xét là : sự khử một oxit kim loại (MO) nào đó bằng cacbon (than cốc) hay bằng một kim loại M' khác là thuận lợi về mặt nhiệt động học đối với những nhiệt độ mà ở đó đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của MO nằm trên đường

biểu diễn $\Delta G^o$ của CO, hay nằm phía trên đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của M'O. Bởi vì khi đó phản ứng khử oxit kim loại MO bằng C hay bằng M' sẽ có $\Delta G^o_{pư} < 0$ :

$$\Delta G^o_{pư} = \Delta G^o (CO) - \Delta G^o (MO) < 0$$

$$\Delta G^o_{pư} = \Delta G^o (M'O) - \Delta G^o (MO) < 0$$

Nguyên tắc tương tự cũng áp dụng được đối với phản ứng khử oxit kim loại $MO_2$. Thí dụ, ở hình 9.13, vì đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của $SiO_2$ nằm phía trên đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của MgO tới khoảng nhiệt độ 2200 °C, nên MgO có thể khử được $SiO_2$ ở khoảng nhiệt độ đó.

$$SiO_2 + 2Mg \longrightarrow Si + 2MgO$$

Chính phản ứng này được sử dụng trong thực tế để sản xuất silic kĩ thuật, trong phòng thí nghiệm để điều chế silic.

*Thí dụ 3*. Hãy xét xem :

Hiđro có thể dùng làm tác nhân khử những oxit kim loại nào thành kim loại ?

Cacbon (than cốc) có thể dùng làm tác nhân khử những oxit kim loại nào thành kim loại ?

Canxi có thể dùng làm tác nhân khử những oxit kim loại nào thành kim loại ?

*Giải :*

Đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của $H_2O$ hầu như nằm trên các đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của nhiều oxit kim loại. Do đó, $H_2$ chỉ có thể khử được $Ag_2O$, CuO ở nhiệt độ trên 100 °C, khử được ZnO ở nhiệt độ trên 1500 °C.

Đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của CO đi xuống, vì vậy, khi nhiệt độ càng cao thì $\Delta G^o$ tạo thành của CO càng âm hơn $\Delta G^o$ tạo thành của nhiều oxit kim loại, do đó, ở nhiệt độ đủ cao, cacbon có thể khử được hầu hết các oxit kim loại. Thí dụ, cacbon có thể khử được FeO ở khoảng trên 600 °C, khử được hơi nước ở khoảng trên 750 °C, khử được ZnO ở khoảng trên 1000 °C, khử được $TiO_2$ ở khoảng 1600 °C, khử được MgO ở khoảng 1700 °C, khử được $Al_2O_3$ và CaO ở khoảng trên 2000 °C. Nhưng việc dùng than cốc làm tác nhân khử có nhiều hạn chế vì phải nâng nhiệt độ của lò lên cao, tiêu tốn nhiều năng lượng, đồng thời ở nhiệt độ cao các lớp lót bên trong của lò bị phá huỷ mạnh và xảy ra các phản ứng phụ, tạo thành các hợp chất làm giảm độ tinh khiết của kim loại, thí dụ cacbua kim loại. Để khắc phục việc phải tiến hành khử oxit kim loại ở nhiệt độ quá cao, người ta đã dùng những chất khử khác than cốc. Thí dụ, dùng các chất khử như Al, Mg hay Ca.

Đường biểu diễn $\Delta G^o$ tạo thành của CaO nằm thấp nhất. Do đó, Ca có thể khử được oxit của hầu hết các kim loại.

Qua việc xem xét giản đồ Elingam và ứng dụng của nó ta thấy :

– Năng lượng Gip tạo thành của $H_2O$ và của các oxit kim loại đều tăng khi nhiệt độ tăng, còn của CO thì giảm xuống khi nhiệt độ tăng. Điều đó chứng tỏ nước và oxit của các kim loại có độ bền nhiệt động giảm khi nhiệt độ tăng, còn cacbon oxit có độ bền nhiệt động tăng khi nhiệt độ tăng.

– Độ bền tương đối của các oxit liên quan đến khả năng khử (tương đối) của các tác nhân khử. Ở cùng một nhiệt độ, oxit nào càng bền (năng lượng Gip tạo thành của nó càng âm) thì đơn chất tạo nên oxit đó có khả năng khử càng mạnh, có thể khử được càng nhiều oxit kim loại thành kim loại. Ở giản đồ Elingam, $Ag_2O$ kém bền nhất, $H_2O$ chỉ bền hơn một vài oxit kim loại nên khả năng khử của hiđro không cao. CaO bền nhất nên canxi thuộc loại chất khử mạnh nhất, có thể khử được hầu hết oxit của các kim loại. Ở nhiệt độ đủ cao, CO có độ bền nhiệt động cao nhất nên khả năng khử của than cốc tăng lên mạnh ở nhiệt độ cao, nó có thể khử được oxit của hầu hết các kim loại.

### 9.3.2. KHỬ QUẶNG OXIT BẰNG CHẤT KHỬ

Các quá trình công nghiệp nhằm tách kim loại từ quặng phức tạp hơn nhiều so với những điều chúng ta xem xét về mặt nhiệt động học. Ta hãy xem xét ba thí dụ quan trọng về sự khử dễ dàng, sự khử vừa phải và rất khó.

*a) Sự khử quặng đồng*

Sự khử quặng đồng là sự khử kém khó khăn nhất. Có lẽ vì thế mà thời đại đồ đồng diễn ra trước thời đại đồ sắt. Từ cổ xưa người ta dùng phương pháp nhiệt luyện. Ngày nay người ta dùng cả phương pháp thuỷ luyện đồng.

▪ Phương pháp nhiệt luyện đồng hiện nay vẫn được sử dụng rộng rãi. Tuy nhiên, công nghệ nhiệt luyện đồng khá phức tạp.

+ Quặng đồng (chủ yếu là quặng cancopirit $CuFeS_2$), sau khi làm giàu, được nung trong không khí ở 800 – 850 °C. Ở đó một phần sắt được chuyển thành FeO và phần lớn lượng lưu huỳnh đã chuyển thành $SO_2$ làm giảm bớt lượng lưu huỳnh trong quặng :

$$2CuFeS_2 + O_2 \longrightarrow Cu_2S + 2FeS + SO_2$$
$$2FeS_2 + 4O_2 \longrightarrow 2FeO + 4SO_2$$
$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$

+ Quặng sau khi đã nung được nấu chảy với cát ở 1200 – 1500 °C để FeO tạo thành xỉ và được tháo ra khỏi lò :

$$FeO + SiO_2 \longrightarrow FeSiO_3 \text{ (xỉ)}$$

Sản phẩm nóng chảy còn lại là hỗn hợp các sunfua, $Cu_2S$, FeS và các nguyên tố đi kèm như Au, Ag, Ni, Se, Te.

Thổi khí oxi vào sản phẩm nóng chảy trên, có thêm cát, ở 1300 °C. Ở đó, tiếp tục chuyển lưu huỳnh thành $SO_2$ và FeO thành xỉ :

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$
$$FeO + SiO_2 \longrightarrow FeSiO_3$$

Một phần $Cu_2S$ được chuyển thành $Cu_2O$ :

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$

+ Nung sản phẩm thu được ở trên ($Cu_2O$ và $Cu_2S$) để cho ion sunfua khử Cu(I) thành Cu.

$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$$

Sản phẩm lỏng thu được chứa khoảng 90 – 95 % Cu.

Để loại các tạp chất, người ta tinh chế đồng, lúc đầu là phương pháp nhiệt, sau đó là phương pháp điện phân.

Trong phương pháp nhiệt, người ta thổi không khí vào sản phẩm đồng lỏng ở trên. Ở đó, các tạp chất và một ít đồng bị oxi hoá :

$$Zn + O_2 \longrightarrow 2ZnO$$
$$2Pb + O_2 \longrightarrow 2PbO$$
$$4Sb + 3O_2 \longrightarrow 2Sb_2O_3$$
$$4Cu + O_2 \longrightarrow 2Cu_2O$$

Cho thêm cát vào để chuyển các oxit tạp chất thành xỉ chảy ra ngoài. Cho than gỗ vào để khử $Cu_2O$ thành Cu :

$$Cu_2O + C \longrightarrow 2Cu + CO$$

Sản phẩm thu được chứa 95 – 98 % Cu.

Để thu được đồng tinh khiết cao, người ta phải dùng phương pháp điện phân. Khi đó, thanh đồng cần tinh chế đóng vai trò anot, còn catot là những thanh đồng tinh khiết. Chất điện phân là dung dịch $CuSO_4$. Khi điện phân, anot tan ra, còn ở catot, đồng kim loại tách ra có độ tinh khiết cao, chứa khoảng 99,99% Cu. Các kim loại đi kèm tạp chất có thế điện cực âm hơn Cu cùng bị hoà tan vào dung dịch, còn những kim loại có thế dương hơn Cu và các nguyên tố khác như Ag, Au, Pt, Se, Te ... sẽ lắng xuống tạo ra bùn anot. Người ta sẽ thu hồi chúng bằng phương pháp chế hoá riêng.

Lượng đồng sản xuất được chủ yếu theo phương pháp nhiệt luyện.

Khí $SO_2$ tạo thành trong quá trình chế hoá quặng được dùng để sản xuất axit sunfuric, còn xỉ được dùng để sản xuất đá nhân tạo. Tuy nhiên, phương pháp này cũng làm phát thải một lượng lớn $SO_2$ gây ô nhiễm môi trường.

- Phương pháp thuỷ luyện đồng

Đó là cách tách Cu nhờ phản ứng khử ion đồng trong dung dịch nước bằng $H_2$ hoặc bằng sắt vụn.

Theo phương pháp này, quặng chứa oxit, sunfua hoặc cacbonat đồng được hoà tan trong axit sunfuric loãng có mặt oxi không khí để tạo thành dung dịch muối $CuSO_4$. Quặng chứa đồng sunfua có thể được hoà tan trong dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ để tạo thành dung dịch muối $CuSO_4$ :

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S$$

Sau đó, dùng $H_2$ hoặc bột sắt để khử dung dịch $Cu^{2+}$ thành Cu, thí dụ :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + H_{2\,(k)} \longrightarrow Cu_{(r)} + 2H^{+}_{(aq)}$$

Phương pháp thuỷ luyện tuy mới được áp dụng để điều chế một lượng nhỏ đồng nhưng phương pháp này có lợi hơn cho môi trường, đồng thời cũng cho phép tận dụng được cả những loại quặng nghèo, kém chất lượng. Vì vậy, nó là phương pháp có nhiều triển vọng.

*b) Sự khử quặng sắt*

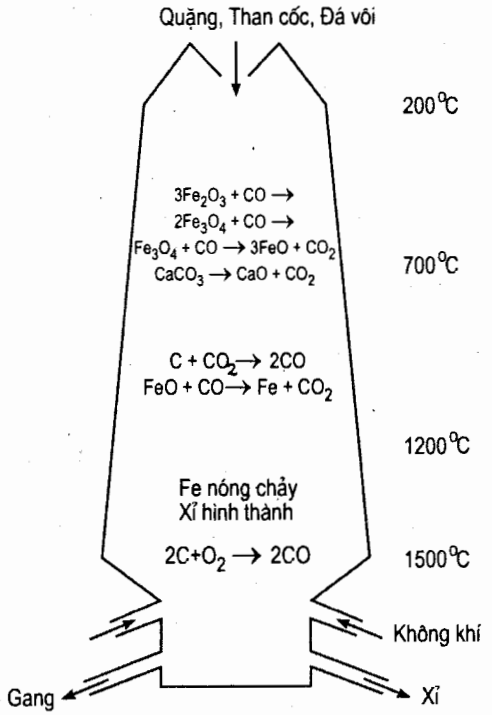
Sự khử quặng sắt thành sắt thuộc loại khó vừa. Quá trình khử được tiến hành trong lò cao (hình 9.14 ).

Lò cao thường cao khoảng 30 m. Bên trong lót bằng gạch chịu lửa, lớp vỏ ngoài làm bằng thép.

Các phối liệu gồm quặng sắt ($Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$), than cốc, đá vôi được đưa vào lò qua phễu hình nón, ở phía trên của lò và được đốt trong dòng không khí nóng được thổi vào lò từ phía dưới bụng lò.

Ở phần dưới lò, than cốc cháy tạo thành $CO_2$. Khí $CO_2$ lại phản ứng với C tạo thành CO. Do đó, có thể viết phản ứng của than cốc với oxi của không khí tạo thành CO như sau :

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$$




**Hình 9.14.** Sơ đồ các phản ứng xảy ra trong lò cao.

Giản đồ Elingam (hình 9.13) chỉ ra rằng sự khử FeO thành Fe bằng CO có thể xảy ra ở khoảng nhiệt độ trên 600 °C, còn sự khử FeO trực tiếp bằng C xảy ra ở nhiệt độ cao hơn, khoảng 1000 °C. Vì vậy, ở phía trên của lò, chỗ nào mà nhiệt độ vào khoảng 500 °C (hình 9.14), $Fe_2O_3$ bị CO khử đến $Fe_3O_4$ , rồi đến FeO như sau :

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3FeO + CO_2$$

Ở chỗ giữa lò, nơi mà nhiệt độ khoảng 1000 °C, CO khử FeO thành sắt kim loại :

$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$$

Ở nhiệt độ này, đá vôi cũng bị phân huỷ thành CaO và $CO_2$. Ở đó CaO tác dụng với tạp chất $SiO_2$ tạo thành xỉ : $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

Ở phía dưới của lò có nhiệt độ cao hơn, sắt tác dụng với C và CO tạo ra $Fe_3C$ :

$$3Fe + C \longrightarrow Fe_3C$$

$$3Fe + 2CO \longrightarrow Fe_3C + CO_2$$

Cả tạp chất là oxit của photpho, silic, mangan cũng bị khử thành P, Si và Mn.

$Fe_3C$ và C hoà tan trong sắt lỏng tạo thành gang lỏng (gang là hợp kim sắt cacbon chứa từ 2 – 4%C). Xỉ nhẹ hơn gang lỏng, nổi lên trên, được tháo ra ở cửa trên của đáy lò, còn gang lỏng được tháo ra ở cửa phía dưới.

Hợp kim sắt cacbon chứa dưới 2% C được gọi là thép. Luyện thép từ gang áp dụng *phương pháp oxi hoá loại tạp chất* : Thổi oxi không khí hoặc oxi nguyên chất vào gang nóng chảy. Các tạp chất như C, Si, S, P ... bị oxi hoá thành oxit rồi biến thành khí hoặc xỉ, nhẹ nổi lên trên, được tháo ra ngoài trước thép lỏng. Luyện thép từ gang thường sử dụng phương pháp Bexeme, phương pháp Mactanh, phương pháp Tomat hoặc phương pháp bazơ - oxi.

*c) Sự khử $SiO_2$*

Khó khăn hơn cả là sự khử $SiO_2$ thành Si. Giản đồ Elingam cho thấy phản ứng khử $SiO_2$ bằng than cốc chỉ có thể xảy ra ở nhiệt độ trên 1650 °C. Do đó, trong công nghiệp, silic được sản xuất bằng cách dùng than cốc tinh khiết khử thạch anh hoặc cát ($SiO_2$) trong lò điện ở nhiệt độ cao, với lượng dư $SiO_2$ để ngăn ngừa việc tạo thành SiC :

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO$$

$$2SiC + SiO_2 \longrightarrow 3Si + 2CO$$

Sản phẩm thu được chứa khoảng 96 –99% Si, được gọi là silic kĩ thuật.

Silic kĩ thuật còn được điều chế bằng cách khử thạch anh trong lò điện ở nhiệt độ cao bằng canxi cacbua :

$$3SiO_2 + 2CaC_2 \longrightarrow 3Si + 2CaO + 4CO$$

Silic tinh khiết đặc biệt, có hàm lượng tạp chất dưới $10^{-9}$ % nguyên tử, dùng cho công nghiệp bán dẫn được sản xuất từ hợp chất dễ bay hơi của silic là $SiCl_4$. Đầu tiên bằng phương pháp chưng cất phân đoạn, thu được $SiCl_4$ tinh khiết. Sau đó, khử $SiCl_4$ bằng hiđro tinh khiết hoặc bằng hơi kẽm ở 1000 °C thu được Si có độ tinh khiết hoá học :

$$SiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Si + 4HCl$$

$$SiCl_4 + 2Zn \longrightarrow Si + 2ZnCl_2$$

Từ silic tinh khiết hoá học, bằng phương pháp "tinh chế vùng" người ta tinh chế được silic có độ tinh khiết đặc biệt. Từ silic tinh khiết đặc biệt, bằng phương pháp kết tinh chậm "nuôi tinh thể" người ta đã tạo ra những đơn tinh thể Si dài tới 24 cm, có đường kính tới 2 cm, có độ tinh khiết cao, đáp ứng được yêu cầu của kĩ thuật bán dẫn.

### 9.3.3. SỰ KHỬ QUẶNG OXIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN

Giản đồ Elingam cho thấy sự khử trực tiếp $Al_2O_3$ bằng C chỉ có thể thực hiện ở trên 2000 °C. Đó là một quá trình không kinh tế vì quá đắt. Vì vậy, phương pháp sản xuất nhôm hiện nay đều dựa vào quá trình điện phân hỗn hợp nóng chảy của $Al_2O_3$ và $Na_3[AlF_6]$ do hai nhà khoa học Charles M.Hall (Mĩ) và Paul Heroult (Pháp) phát minh gần như đồng thời nhưng độc lập với nhau vào năm 1886.

Sự khử điện phân có thể coi như một kĩ thuật ghép sự khử với một phản ứng hoặc một quá trình vật lí có $\Delta G$ âm hơn. Năng lượng Gip liên hệ với hiệu thế E ở hai điện cực theo biểu thức :

$$\Delta G = - nFE$$

n là số mol electron, F là hằng số Faraday (F = 96 500 $C.mol^{-1}$). Biến thiên năng lượng Gip của cả quá trình là tổng năng lượng Gip của quá trình bên trong và năng lượng Gip của quá trình bên ngoài :

$$\Delta G = \Delta G \text{ (trong)} + \Delta G\text{(ngoài)} = \Delta G \text{ (trong)} - nFE \text{ (ngoài)}$$

Nếu hiệu thế bên ngoài, E(ngoài) > ($\Delta G$ (trong)/nF) thì sự khử có thể thực hiện được về mặt nhiệt động học. Thí dụ, tính hiệu điện thế cần để khử điện phân $Al_2O_3$ ở 500 °C (không kể quá thế).

Phản ứng phân huỷ $Al_2O_3$ có thể được viết như sau :

$$2/3Al_2O_3 \longrightarrow 4/3\ Al + O_2$$

Đối với phản ứng trên, ở 500 °C, $\Delta G^o$ = 960 kJ (có thể lấy từ giản đồ Elingam ở hình 9.13). Vì có 4n mol electron đã được vận chuyển (trong phương trình phản ứng có 4/3 mol $Al^{3+}$ bị khử thành Al), do đó $E_{ngoài} = \dfrac{960\,000\ J}{4\ mol.96\,500\ C.mol^{-1}} \simeq 2{,}5\ V.$

Trong công nghiệp, việc sản xuất nhôm được tiến hành như sau :

Quặng để sản xuất nhôm là boxit ($Al_2O_3 .xH_2O$). Nó thường chứa các tạp chất như $SiO_2$ và $Fe_2O_3$. Những chất này cần phải loại bỏ trước khi điện phân. Việc tinh chế boxit được thực hiện theo quá trình mang tên Bayer dựa vào sự khác nhau về tính chất giữa các oxit đó : Nhôm oxit là oxit lưỡng tính, sắt oxit là oxit bazơ, còn silic đioxit là một oxit axit tương đối trơ. Boxit nghiền nhỏ được nấu với dung dịch NaOH ở 150 °C dưới áp suất 5,6 atm. Khi đó nhôm oxit bị hoà tan dưới dạng natri hiđroxoaluminat :

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4]$$

Silic đioxit kết tủa dưới dạng phức natri nhôm silicat. Sắt oxit không phản ứng. Các chất không tan đó được lọc bỏ. Nước lọc được pha loãng, khi đó nhôm hiđroxit kết tủa lắng xuống. Người ta lọc lấy kết tủa rồi nung ở nhiệt độ 1200 –1400 °C để thu lấy $Al_2O_3$ khan :

$$Na[Al(OH)_4] \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + NaOH$$

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

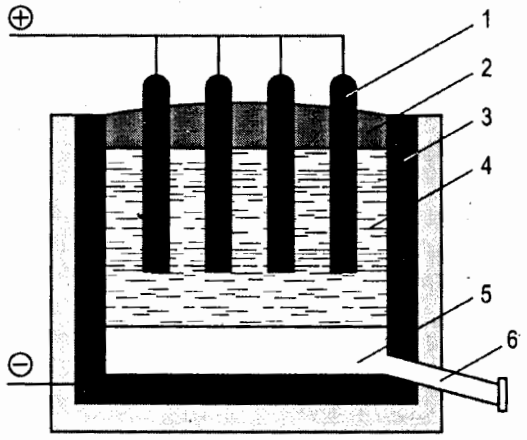
Nước lọc có chứa NaOH được cô đặc để dùng lại.

Nhôm oxit nóng chảy ở nhiệt độ rất cao (2050 °C), do đó, yếu tố then chốt của việc sản xuất nhôm bằng phương pháp điện phân là dùng criolit nóng chảy để hoà tan nhôm oxit. Khi đó chỉ cần đến gần 1000 °C là đã có được chất điện giải ở dạng nóng chảy.

Ngoài nguồn thiên nhiên ra, criolit còn được điều chế bằng cách cho $Al(OH)_3$ và $Na_2CO_3$ tác dụng với dung dịch HF :

$$2Al(OH)_3 + 3Na_2CO_3 + 12HF \longrightarrow 2Na_3[AlF_6] + 9H_2O + 3CO_2\uparrow$$

Việc tách lấy nhôm từ oxit được thực hiện trong bể điện phân mà sơ đồ của nó được mô tả ở hình (9.15).




**Hình 9.15.** Sơ đồ bể điện phân sản xuất nhôm

1- Anot bằng than chì ; 2- Lớp $Al_2O_3$ và $Na_3[AlF_6]$ rắn ; 3- Catot bằng than chì ; 4- Hỗn hợp $Al_2O_3$ và $Na_3[AlF_6$ nóng chảy ; 5- Nhôm lỏng ; 6- Cửa tháo nhôm.

Vỏ thép được ghép liền với than chì làm thành catot. Chất điện giải là hỗn hợp criolit và nhôm oxit nóng chảy. Các thanh cacbon làm anot được nhúng vào dung dịch nóng chảy đó và sự điện phân được thực hiện với điện thế 4,5 V, ở khoảng 900 – 1000 °C. Khi đó $Al^{3+}$ dưới dạng phức chất bị chuyển về catot và bị khử thành nhôm lỏng lắng xuống đáy bể :

$$Al^{3+} + 3e \longrightarrow Al_{(l)}$$

Ở anot xảy ra sự oxi hoá ion $O^{2-}$ (trong thành phần của phức) thành oxi. Oxi tạo ra phản ứng với cacbon của anot tạo ra $CO_2$ làm cho điện cực này bị ăn mòn. Vì thế trong quá trình điện phân phải hạ thấp dần anot xuống.

Quá trình điện phân được tiến hành liên tục : $Al_2O_3$ được nạp vào bể phù hợp với tốc độ tạo thành nhôm. Criolit được bổ sung bù cho phần bị hao hụt. Anot được định kì thay mới và nhôm lỏng được tháo ra ở cửa dưới của bể điện phân. Quá trình này sẽ cho nhôm tinh khiết từ 99,4 – 99,8 %. Cho đến nay để sản xuất nhôm vẫn chưa có phương pháp nào cạnh tranh nổi với phương pháp điện phân đi từ nguyên liệu boxit. Tuy nhiên các nhà khoa học vẫn không mệt mỏi trong việc nghiên cứu thay boxit bằng các khoáng chất phổ biến hơn như nefelin hoặc cao lanh và thay thế phương pháp điện phân bằng phương pháp khác ít tốn điện năng hơn.

Nước ta có một trữ lượng lớn boxit rải rác ở các tỉnh Lạng Sơn, Sơn La, Lai Châu, Hải Dương, Lâm đồng ... và có rất nhiều mỏ khoáng chất nhôm silicat ở từ Bắc chí Nam. Đó là những nguồn nguyên liệu phong phú cho nền công nghiệp sản xuất nhôm.

## 9.3.4. TÁCH CÁC NGUYÊN TỐ BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HOÁ

Quá trình oxi hoá thường được dùng để tách các nguyên tố âm điện nhất. Trong các hợp chất, chúng ở dưới dạng ion âm hay nguyên tử bị phân cực âm.

Quá trình oxi hoá được thực hiện bằng phương pháp điện phân hoặc phương pháp dùng các chất oxi hoá mạnh.

*a) Phương pháp điện phân*

**Clo** là một nguyên tố quan trọng được tách bằng phản ứng oxi hoá. Năng lượng Gip chuẩn của phản ứng oxi hoá ion $Cl^-$ trong nước là khá lớn :

$$2Cl^-_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2OH^-_{(aq)} + H_{2\,(k)} + Cl_{2\,(k)} \qquad \Delta G = 422\ kJ$$

Vì vậy, cần phải dùng phương pháp điện phân. Theo phương trình phản ứng trên thì số mol electron được vận chuyển là 2 nên điện thế tối thiểu cần để oxi hoá ion $Cl^-$ thành $Cl_2$ tính được là :

$$E_{\text{ngoài}} = \frac{422\,000\ J}{2mol.96500\ C.mol^{-1}} = 2{,}2\ V$$

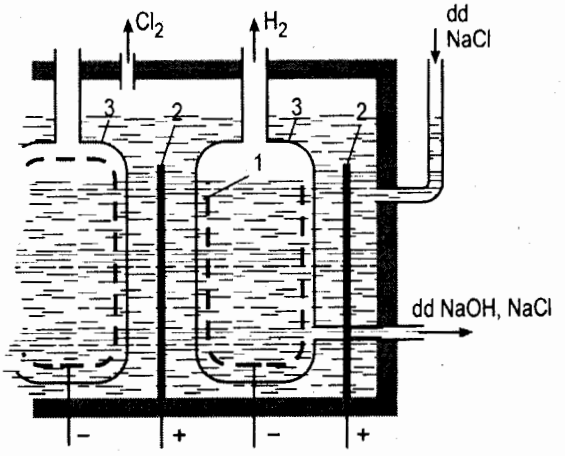
Phản ứng điện phân nước có năng lượng Gip chuẩn là 414 kJ :

$$2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2H_{2\,(k)} + O_{2\,(k)} \qquad \Delta G^o = 414\ kJ$$

Tính tương tự như đối với phản ứng trên ta thấy, điện thế tối thiểu để điện phân nước chỉ là 1,2V (vì số mol electron được vận chuyển là 4). Nhưng ở đây yếu tố động học đóng vai trò quan trọng. Tốc độ oxi hoá nước thành $O_2$ bằng dòng điện là rất chậm ở điện thế đó. Vì vậy, khi điện phân dung dịch NaCl trong nước thì tạo ra $Cl_2$, $H_2$ và dung dịch NaOH chứ không phải là $O_2$ (xem mục 9.2.3).

Trong công nghiệp, clo được điều chế từ NaCl theo phương pháp điện phân như sau :

Người ta dùng loại muối ăn có hàm lượng NaCl cao và trước khi điện phân cần phải tinh chế để loại các chất có hại cho quá trình điện phân như các ion magie, canxi, nhôm, sắt. Giai đoạn điện phân được thực hiện theo ba công nghệ khác nhau : Điện phân với cực âm bằng thuỷ ngân, điện phân với màng xốp và điện phân với màng bán thấm.




**Hình 9.16.** Sơ đồ thùng điện phân NaCl*.

1.Catot ; 2.Anot ; 3.Màng ngăn ;
( Thùng nhiều catot và anot đặt xen kẽ nhau).

- Phương pháp điện phân với cực âm (catot) thuỷ ngân gây độc hại với môi trường, vì vậy ngày càng ít được sử dụng.

- Phổ biến hơn cả là phương pháp điện phân với màng xốp.

Thùng điện phân chứa đầy dung dịch NaCl nồng độ 300 – 310 g/l. Người ta thiết lập một hiệu điện thế là 3,5 V.

Khi đó ở anot xảy ra phản ứng oxi hoá $Cl^-$ thành $Cl_2$ :

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2e$$

Ở catot xảy ra phản ứng khử nước thành $H_2$ :

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

Để tránh nổ do các khí $Cl_2$ và $H_2$ tiếp xúc với nhau, người ta dùng một màng xốp để ngăn giữa hai điện cực. Màng xốp này được làm bằng lưới sắt phủ amiăng có tẩm nhựa hữu cơ. Màng này cho phép dung dịch thấm qua, nhưng ngăn không cho các bọt khí đi qua.

Ở thùng điện phân, anot được làm bằng thép mạ niken. Catot trước kia được làm bằng than chì (thí dụ ở nhà máy hoá chất Việt Trì). Ngày nay, người ta thay bằng kim loại titan có phủ một lớp oxit bền vững để tăng thời gian sử dụng (thí dụ ở xí nghiệp xút-clo thuộc nhà máy giấy Bãi Bằng).

- Công nghệ điện phân với màng bán thẩm.

Màng bán thẩm làm bằng các polime hữu cơ mà ở mỗi mắt xích polime đều có chứa các nhóm cacboxylat ($-COO^-$), hoặc nhóm sunfonat ($-SO_3^{2-}$). Do màng luôn tích điện âm nên nó chỉ cho cation đi qua mà không cho anion thấm qua (vì thế có tên là màng bán thẩm).

Màng bán thẩm chia thùng điện phân thành hai khoang : Khoang anot gồm cực dương nhúng trong dung dịch NaCl 300 g/l. Ở đây xảy ra phản ứng giải phóng $Cl_2$ và để lại ion $Na^+$. Khoang catot gồm cực âm nhúng vào nước tinh khiết hoặc có pha thêm chút ít NaOH. Ở khoang này xảy ra phản ứng khử nước, giải phóng $H_2$ và để lại ion $OH^-$. Ion $Na^+$ có dư ở khoang anot sẽ đi qua màng bán thẩm sang khoang catot tạo ra NaOH. Khi ở khoang catot đạt được nồng độ 25 – 30% NaOH thì người ta lấy ra và lại thêm vào đó nước tinh khiết. Còn ở khoang anot thì người ta thường xuyên bổ sung dung dịch NaCl.

Công nghệ điện phân NaCl với màng bán thẩm có nhiều ưu điểm nên dần dần sẽ thay thế cho các công nghệ khác. Ở nước ta, nhà máy hoá chất Biên Hoà đã áp dụng công nghệ này.

**Flo** có lực oxi hoá mạnh nhất trong các chất oxi hoá nên để oxi hoá anion $F^-$ thành $F_2$ không thể dùng chất oxi hoá mạnh. Đồng thời, thế điện cực chuẩn của flo rất lớn nên khi điện phân dung dịch muối florua thì thu được $O_2$ chứ không phải $F_2$. Do đó, để oxi hoá anion $F^-$ chỉ có thể dùng phương pháp điện phân muối florua nóng chảy. Trong công nghiệp, người ta điều chế flo bằng cách điện phân hỗn hợp HF + KF ở 72 °C. Quá trình điện phân thực hiện trong thùng làm bằng thép hoặc đồng, điện cực âm cũng làm bằng thép hoặc đồng, điện cực dương làm bằng than chì. Kết quả là ở anot thu được $F_2$, còn ở catot thu được $H_2$.

**Oxi** dễ dàng thu được bằng phương pháp chưng cất phân đoạn không khí lỏng nên phương pháp dùng chất oxi hoá mạnh hay dòng điện để sản xuất nó là không cần thiết. Trong công nghiệp, oxi được điều chế chủ yếu bằng cách chưng cất phân đoạn không khí lỏng. Song để điều chế oxi và hiđro tinh khiết hơn, người ta cũng dùng phương pháp điện phân nước.

*b) Phương pháp dùng chất oxi hoá mạnh*

- Clo là halogen khó bị oxi hoá (vì $\Delta G^o$ của phản ứng là 422 kJ). Trong công nghiệp, phải dùng phương pháp điện phân để sản xuất clo, (xem tiểu mục a ở trên), còn trong phòng thí nghiệm, để điều chế clo phải dùng các chất oxi hoá mạnh như $KMnO_4$, $MnO_2$, $CaOCl_2$ ... để oxi hoá $Cl^-$ trong HCl. Thí dụ :

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

Thế của các phản ứng trên và pH cần thiết đã được xem xét ở mục 8.5.5 và 8.3.4. Brom và iot là các halogen dễ bị oxi hoá nên trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm, brom và iot đều được điều chế bằng cách dùng các chất oxi hoá mạnh như $Cl_2$, $MnO_2$ để oxi hoá ion $Br^-$ và ion $I^-$ trong dung dịch muối bromua và muối iođua (xem mục 8.4.4). Thí dụ :

- **Brom** được điều chế trong công nghiệp bằng cách cho khí clo sục qua nước biển hoặc nước hồ muối đã được axit hoá bằng axit sunfuric :

$$Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow Br_2 + 2NaCl$$

Tiến hành chưng cất dung dịch và dùng dòng không khí để lôi cuốn brom sang dung dịch $Na_2CO_3$ cho đến khi bão hoà :

$$3Br_2 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow 5NaBr + NaBrO_3 + 3CO_2$$

Tiếp theo, axit hoá dung dịch bằng axit sunfuric. Ở đó $Br_2$ lại được tạo thành theo phản ứng :

$$5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Na_2SO_4 + 3Br_2 + 3H_2O$$

Cuối cùng, có thể tách brom từ hỗn hợp sản phẩm phản ứng bằng cách chiết bởi dung môi hữu cơ hoặc bằng cách chưng cất.

**Iot** được điều chế trong công nghiệp từ rong biển và nước của giếng khoan dầu mỏ. Thí dụ, rong biển đem phơi khô, đốt thành tro rồi ngâm trong nước. Lọc gạn lấy dung dịch và cô đặc.

Khi đó, muối clorua và sunfat có độ tan nhỏ hơn nên bị kết tủa tách ra, muối iođua có độ tan lớn hơn còn lại trong dung dịch. Lọc thu dung dịch và thêm vào đó một lượng khí clo hoặc $MnO_2$ và $H_2SO_4$. Từ dung dịch phản ứng, iot được giải phóng ra theo các phương trình :

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + I_2$$

$$2I^- + MnO_2 + 4H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$$

Trong phòng thí nghiệm, brom và iot được điều chế bằng cách cho dung dịch muối bromua hoặc iođua tác dụng với dung dịch nước clo hoặc tác dụng với mangan đioxit khi có mặt axit sunfuric.

- Lưu huỳnh là một trường hợp đặc biệt, nó được điều chế vừa bằng cách khai thác từ mỏ vừa bằng cách oxi hoá $H_2S$ lấy từ khí thiên nhiên. Sự oxi hoá được thực hiện theo quá trình Claus dựa trên ba phản ứng sau :

$$2H_2S + O_2 \xrightarrow{\text{nhiệt độ thấp}} 2S + 2H_2O$$

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2S + SO_2 \xrightarrow{\text{xúc tác oxit, 300 °C}} 3S + 2H_2O$$

Các oxit làm xúc tác thường dùng là $Fe_2O_3$ hoặc $Al_2O_3$. Quá trình Claus có lợi cho môi trường vì nó giảm sự phát thải khí chứa S.

- Tách vàng khỏi quặng là một thí dụ điều chế kim loại bằng phương pháp dùng chất oxi hoá mạnh phối hợp với sự tạo phức. Với những quặng rất khó phân tách Au khỏi đất đá bằng phương pháp thông thường, người ta oxi hoá nó bằng cách ngâm chiết trong dung dịch NaCN (hoặc KCN) và sục không khí nén vào dung dịch phản ứng liên tục trong ít ngày. ở đây, Au được chuyển dần thành phức chất $[Au(CN)_2]^-$ tan trong nước :

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

Vai trò của sự tạo phức có tác dụng quyết định trong việc hoà tan vàng (xem mục 8.5.4).

Sau đó, người ta thu hồi vàng bằng cách tách dung dịch ra và cho tác dụng với bụi kẽm. Ở đây, Zn khử $[Au(CN)_2]^-$ thành Au :

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

## 9.4. SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI VÀ HỢP KIM

### 9.4.1. KHÁI NIỆM VỀ SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI

Quá trình phá huỷ cấu trúc kim loại và hợp kim dưới tác dụng của môi trường xung quanh được gọi là sự ăn mòn kim loại và hợp kim.

Tuỳ theo cơ chế của sự phá huỷ kim loại và hợp kim, người ta phân biệt sự ăn mòn hoá học và sự ăn mòn điện hoá học.

Sự ăn mòn hoá học là sự phá huỷ kim loại do tương tác trực tiếp giữa kim loại với các chất hoá học có trong môi trường, như $O_2$, $Cl_2$, $SO_2$, các axit, các bazơ ...

Sự ăn mòn điện hoá học là sự phá huỷ kim loại hoặc hợp kim do có sự tạo thành các pin Ganvani vi mô.

Về phương diện hoá học, sự ăn mòn là ngược với việc tách kim loại từ quặng oxit và quặng sunfua. Về phương diện điện hoá học, cơ chế hoạt động của các pin gavani vi mô có nhiều điểm tương tự với các pin Ganvani vĩ mô mà ta đã xem xét ở trên.

Sự phá huỷ kim loại và hợp kim theo cơ chế điện hoá học thường xuyên xảy ra trong thực tế, khi kim loại hoặc hợp kim tiếp xúc với không khí ẩm, với dung dịch chất điện li hoặc với đất.

Nguy hại của sự ăn mòn đối với tàu biển, xe cộ, nhà cửa, cầu cống ... buộc các nước phải thiệt hại hàng tỉ đô la mỗi năm. Bởi vậy sự nghiên cứu các quy luật ăn mòn và đề xuất các phương pháp chống ăn mòn là một vấn đề lớn lao của toàn thế giới.

Sự ăn mòn kim loại xảy ra theo cơ chế ăn mòn điện hoá học là phổ biến. Trong cơ chế ăn mòn điện hoá học, vai trò của nước, oxi và cả khí cacbonic cũng như các khí có khả năng tạo thành dung dịch chất điện li trong nước đóng vai trò rất quan trọng.

Ta xét một thí dụ để thấy được tầm quan trọng của sự oxi hoá trong khí quyển : Sự oxi hoá những đồ đồng thành gỉ màu xanh, đặc trưng là trường hợp về sự oxi hoá bởi $O_2$ khí quyển trong môi trường ẩm ướt.

Nước ẩm hoà tan $CO_2$ và một số khí phát thải như $SO_2$, $NO_2$ đã tạo thành chất điện li với pH < 7. Như đã biết Cu không thể khử được $H^+$ (thế khử của $Cu^{2+}/Cu$ dương hơn thế khử của $H^+/H_2$), oxi hầu như không oxi hoá được Cu ở nhiệt độ thường (do tốc độ phản ứng không đáng kể). Cu bị ăn mòn trong khí quyển là do nửa phản ứng oxi hoá Cu và nửa phản ứng khử $O_2$ xảy ra "riêng" nhưng lại hợp thành một phản ứng oxi hoá - khử có E khá dương. Thật vậy :

$$\left|\begin{array}{l} O_{2\,(k)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4e \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad E^o = 1{,}23\ V \\ 2 \left| \quad Cu_{(r)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \qquad E^o = -0{,}34\ V \end{array}\right.$$

$$2Cu_{(r)} + O_{2\,(k)} + 4\,H^+_{(aq)} \longrightarrow 2\,Cu^{2+}_{(aq)} + 2H_2O \qquad E^o = 0{,}89\ V$$

Phản ứng có thế bằng 0,89 V lớn hơn quá thế (0,6 V) khá nhiều, vì vậy quá trình ăn mòn Cu diễn ra ở mức độ đáng kể trong khí quyển. Ion $Cu^{2+}$ sinh ra kết hợp với các anion có mặt trong nước ẩm (như $HCO_3^-$) tạo thành gỉ đồng màu xanh.

Trong thực tế, nhiều kim loại và hợp kim bị ăn mòn, nhưng phổ biến nhất và thiệt hại về mặt kinh tế lớn nhất là sự ăn mòn sắt. Khoảng 25% thép sản xuất ở Mĩ là dùng để thay thế cho thép đã bị ăn mòn trong quá trình sử dụng. Dưới đây chúng ta chỉ xem xét chi tiết hơn sự ăn mòn sắt theo cơ chế ăn mòn điện hoá học và các biện pháp chống ăn mòn sắt trên cơ sở kiến thức về điện hoá học kết hợp với kiến thức về axit - bazơ.

### 9.4.2.* GIẢN ĐỒ POURBAIX

Giản đồ Pourbaix thuộc loại giản đồ thế - pH (hình 8.14) là giản đồ được sử dụng để xem xét quan hệ chung giữa hoạt tính oxi hoá - khử với hoạt tính axit - bazơ Bronstet. Mỗi miền chỉ ra điều kiện pH và thế mà ở đó tiểu phân là bền.

Ta xây dựng giản đồ E - pH đối với sắt theo các bước như sau :

– Đầu tiên ta giả định nồng độ mol của $Fe^{+2}$ và $Fe^{+3}$, chẳng hạn, $C_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3+}} = 10^{-5}$ M.

– Các thế chuẩn để xét gồm $E^o_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,77$ V và $E^o_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44$ V, pT của $Fe(OH)_3$ là 38 và pT của $Fe(OH)_2$ là 15. Bỏ qua tính axit của các ion $Fe^{2+}_{(aq)}$ và $Fe^{3+}_{(aq)}$.

– Xác định pH khi $Fe(OH)_3$ (chính xác là $Fe_2O_3.nH_2O$) và $Fe(OH)_2$ bắt đầu kết tủa. Vì $C_{Fe^{3+}} = 10^{-5}$ M, nên tính được $Fe(OH)_3$ bắt đầu kết tủa ở pH = 3 và $C_{Fe^{2+}} = 10^{-5}$ M, nên tính được $Fe(OH)_2$ bắt đầu kết tủa ở pH = 9.

– Nếu hiđroxit tồn tại, ta tính được $C_{Fe^{3+}} = 10^4.C^3_{H^+}$ và $C_{Fe^{2+}} = 10^{13}.C^2_{H^+}$.

– Xây dựng giản đồ E - pH của sắt bằng cách xét cặp Fe(III)/Fe(II) trước, sau đó xét cặp Fe(II)/Fe(0).

***Xét cặp Fe(III)/Fe(II)***

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} \qquad E^o = 0,77 \text{ V}$$

Viết được phương trình Necstơ đối với nửa phản ứng trên.

$$E = 0,77 + 0,059.\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (a)$$

Ta cần xem xét đối với 3 vùng pH.

- Ở vùng $pH \leq 3$, $C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{2+}} = 10^{-5}$ M, do đó E = 0,77 V.

Trong vùng pH này, chưa có hiđroxit nào xuất hiện, nghĩa là thế của cặp Fe(III)/Fe(II) không phụ thuộc vào pH nên thể hiện bởi 1 đoạn thẳng nằm ngang (AB) trên giản đồ với giá trị E = 0,77 V (hình 9.17).

Nếu môi trường chứa một cặp oxi hoá - khử có giá trị của thế khử ở phía trên đoạn thẳng đó (dương hơn) thì dạng oxi hoá, $Fe^{3+}$, sẽ là dạng bền. Do đó đoạn thẳng nằm ngang (AB) là giới hạn. Nó ngăn hai miền mà ở đó dạng oxi hoá $Fe^{3+}$ và dạng khử $Fe^{2+}$ là bền.

Khi pH = 3, trong dung dịch bắt đầu xảy ra phản ứng tạo thành $Fe_2O_3$ kết tủa :

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_2O\ (l) \longrightarrow Fe_2O_{3\ (r)} + 6H^+_{(aq)}$$

Đây không phải là phản ứng oxi hoá - khử và miền ổn định của $Fe^{3+}_{(aq)}$ và $Fe_2O_{3\ (r)}$ là độc lập đối với mọi cặp oxi hoá - khử. Tuy nhiên phản ứng này lại phụ thuộc vào pH : trong khi $Fe^{3+}_{(aq)}$ bền ở pH thấp, thì $Fe_2O_{3\ (r)}$ lại bền ở pH cao hơn. Do đó miền bền của $Fe_2O_{3\ (r)}$ và của $Fe^{3+}_{(aq)}$ được phân chia bởi một đường thẳng đứng ở giá trị pH = 3.

- Ở vùng $3 \leq pH \leq 9$.

Thay $C_{Fe^{2+}} = 10^{-5}$ M, $C_{Fe^{3+}} = 10^4.C^3_{H^+}$ vào phương trình (a) ta tính được :

$$E = 1{,}30 - 0{,}18pH \qquad (b)$$

Khi pH = 3 thì E = 0,77 V, khi pH = 9 thì E = – 0,32 V.

Từ phương trình (b) ta thấy thế giảm khi pH tăng, phù hợp với đoạn thẳng BC có độ dốc như ở hình 9.17, vùng $3 \leq pH \leq 9$.

Miền với thế và pH nằm phía trên đoạn BC là ứng với các điều kiện bền của tiểu phân oxi hoá, $Fe_2O_3$. Miền phía dưới đoạn đó tương ứng với điều kiện bền của tiểu phân khử $Fe^{2+}$. Ta thấy rằng để oxi hoá và kết tủa $Fe^{2+}$ trong môi trường axit cần một chất oxi hoá mạnh hơn trong môi trường bazơ.

Khi pH = 9, trong dung dịch bắt đầu xảy ra phản ứng tạo $Fe(OH)_{2\,(r)}$ :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \longrightarrow Fe(OH)_{2\,(r)} + 2OH^-_{(aq)} + 2H_2$$

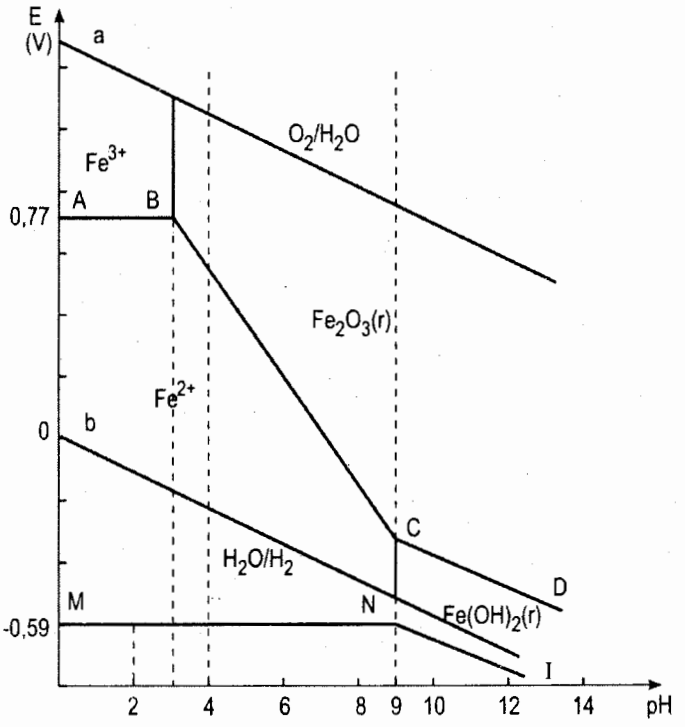
Đây cũng không phải là phản ứng oxi hoá - khử, tuy nhiên nó cũng phụ thuộc vào pH và đường thẳng đứng ở giá trị pH = 9 cho thấy rằng $Fe(OH)_{2\,(r)}$ là ưu thế khi pH vượt quá 9.

- Ở vùng $pH \geq 9$.

Cả hai hiđroxit đều tồn tại nên thay $C_{Fe^{3+}} = 10^4.C^3_{H^+}$ và $C_{Fe^{2+}} = 10^{13}.C^2_{H^+}$ vào phương trình (a) ta tính được :

$$E = 0{,}23 - 0{,}059pH \qquad (c)$$

Từ phương trình (c) ta cũng thấy thế giảm khi pH tăng, phù hợp với đoạn thẳng CD có độ dốc như trên hình 9.17. Tuy nhiên ta thấy rằng, đoạn thẳng này kém dốc hơn so với đoạn thẳng BC. Đoạn thẳng CD là đường phân chia các miền bền của $Fe_2O_{3\,(r)}$ và $Fe(OH)_{2\,(r)}$.




**Hình 9.17.** Giản đồ E - pH của sắt

***Xét cặp Fe(II)/Fe(0)***

$$Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe_{(r)} \qquad E^o = -0{,}44\ V$$

Phương trình Necstơ với bán phản ứng trên :

$$E = -0{,}44 + 0{,}03.\lg C_{Fe^{2+}} \qquad (d)$$

- Ở vùng pH ≤ 9 có $C_{Fe^{2+}} = 10^{-5}$, nên E = – 0,59 V.

Trong vùng này, E không phụ thuộc vào pH nên thể hiện bởi một đoạn thẳng nằm ngang MN trên giản đồ với giá trị của E = – 0,59 V.

- Ở vùng pH ≥ 9, có tồn tại $Fe(OH)_{2\ (r)}$ nên ta thay $C_{Fe^{2+}} = 10^{13}.C^2_{H^+}$ vào phương trình (d) và tính được :

$$E = - 0,05 - 0,059.pH \qquad (e)$$

Ở pH = 9 thì E = – 0,59 V.

Từ phương trình (e) ta lại thấy thế giảm khi pH tăng phù hợp với đoạn thẳng NI có độ dốc như trên hình 9.17. Ở đây độ dốc của 2 đường CD và NI là như nhau.

Cuối cùng chúng ta vẽ thêm 2 đường giới hạn miền bền của nước *a* và *b* như ở hình 9.17. Như ở mục 8.7.2 đã thấy, bất kì cặp oxi hoá - khử nào có thế dương hơn so với đường giới hạn phía trên *a* sẽ oxi hoá nước đến $O_2$, bất kì cặp oxi hoá - khử nào có thế âm hơn so với đường giới hạn phía dưới *b* sẽ khử nước đến $H_2$. Như vậy các cặp $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ; $Fe_2O_3/Fe^{2+}$ và $Fe_2O_3/Fe(OH)_2$ đều nằm trong miền giới hạn đã vẽ. Nghĩa là dạng oxi hoá dạng khử của 3 cặp đó đều bền trong *nước đã loại oxi* như chỉ ra ở hình 9.17. Ngược lại, sự có mặt oxi trong nước sẽ gây ra sự oxi hoá Fe(II) thành Fe(III). Phản ứng này dễ xảy ra hơn trong môi trường bazơ. Ở đó kết tủa lục nhạt của $Fe(OH)_{2\ (r)}$ bị oxi hoá dễ dàng thành kết tủa $Fe_2O_{3\ (r)}$ màu da cam.

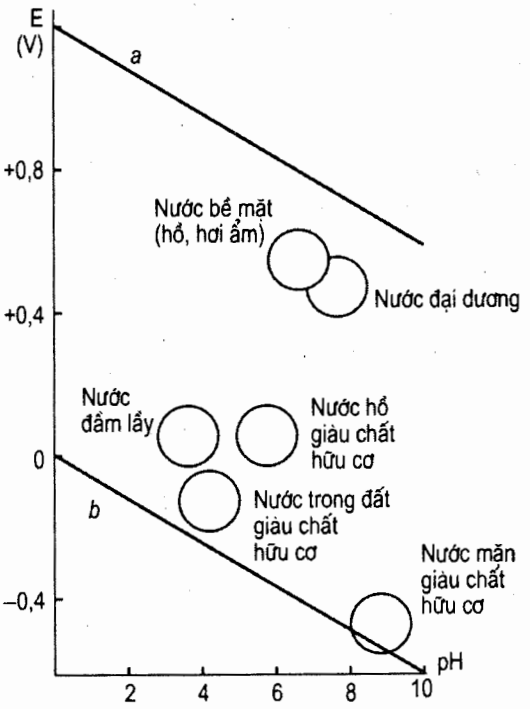
Đồng thời ta cũng nhận thấy sự khử $H^+$ bởi $Fe_{(r)}$ xảy ra trong môi trường axit, còn trong môi trường trung tính và bazơ thì phản ứng không xảy ra do yếu tố quá thế của sự tạo thành phân tử $H_2$ (xem mục 8.5). Thực tế sắt tinh khiết bền với nước và không khí.

### 9.4.3.* NƯỚC THIÊN NHIÊN

Sự ăn mòn điện hoá học luôn luôn có sự tham dự của nước thiên nhiên. Ta có thể xem xét về mặt hoá học của nước thiên nhiên dựa vào giản đồ xây dựng được ở hình 8.10 (mục 8.7.1). Ở đâu mà nước tiếp xúc với khí quyển, thì nó sẽ bão hoà bởi $O_2$. Vì thế, nhiều tiểu phân có thể bị oxi hoá bởi chất oxi hoá mạnh đó ($E^o$ = + 1,23 V). Khi vắng mặt oxi, nhiều dạng khử có thể tồn tại, đặc biệt khi có các chất hữu cơ hoạt động như tác nhân khử. Hệ axit kiểm soát pH của môi trường là hệ $CO_2 - H_2CO_3 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$. Ở đó $CO_2$ của khí quyển cung cấp axit còn các khoáng chất cacbonat tan trong nước cung cấp bazơ. Hoạt động của các sinh vật cũng đóng vai trò quan trọng do sự hô hấp tiêu thụ $O_2$ và giải phóng $CO_2$ . $CO_2$ làm giảm pH và do đó làm cho thế khử âm hơn. Quá trình ngược lại, sự quang tổng hợp, tiêu thụ $CO_2$ và giải phóng $O_2$. Quá trình tiêu thụ axit đó làm tăng pH và làm cho thế khử kém âm hơn. Điều kiện điển hình của nước thiên nhiên - pH của nước và thế của các cặp oxi hoá - khử chứa trong đó - được biểu diễn ở hình 9.18.

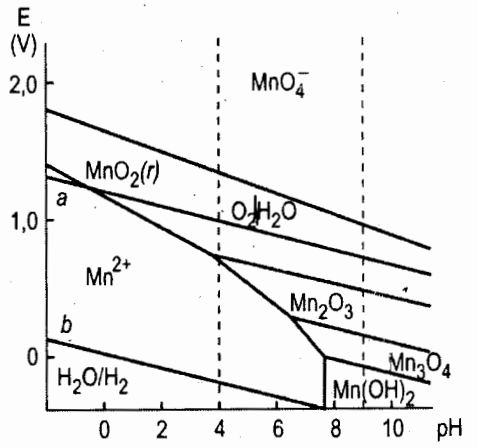
Từ hình 9.17 ta thấy $Fe^{3+}$ có thể tồn tại trong nước nếu môi trường là oxi hoá. Do đó, ở đâu $O_2$ dồi dào và pH thấp (dưới 4), Fe sẽ ở dạng $Fe^{3+}$. Vì một số loại nước thiên nhiên rất axit nên trong đó có chứa nhiều $Fe^{3+}$.

Fe dưới dạng không tan, $Fe_2O_3$, cũng có thể đi vào dung dịch dưới dạng $Fe^{2+}$ nếu nó bị khử. Điều đó xảy ra khi điều kiện của nước nằm phía dưới đường giới hạn trên giản đồ. Ta sẽ thấy rằng, pH tăng, $Fe^{2+}$ chỉ có thể hình thành khi có mặt cặp khử mạnh và sự hình thành nó rất không giống với trong nước giàu oxi. Nếu so sánh hình 9.17 và 9.18 ta sẽ thấy, Fe sẽ bị khử và hoà tan dưới dạng $Fe^{2+}$ trong nước đầm lầy và trong đất ở đầm lầy giàu chất hữu cơ (pH gần 4,5) còn E gần bằng 0,03 V (trong nước đầm lầy) và gần bằng – 0,1 V (trong đất đầm lầy giàu chất hữu cơ).




**Hình 9.18.** Các vùng điển hình của nước thiên nhiên

Người ta thường dùng giản đồ Pourbaix xét quá trình hoá lí xảy ra trong nước. Thí dụ, nước hồ, mà ở đó sự khác nhau về nhiệt độ giữa các lớp nước đã ngăn cản sự xáo trộn giữa chúng. Lớp nước bề mặt giàu oxi nên Fe có thể tồn tại dưới dạng các hạt $Fe_2O_3$ không tan, các hạt này có xu hướng lắng xuống. Ở lớp nước dưới sâu, lượng $O_2$ ít, nếu các hợp chất hữu cơ và các nguồn chất khử khác có đủ thì oxit bị khử thành $Fe^{2+}$ tan ra. Fe(II) sẽ khuếch tán lên lớp trên, ở đó nó lại bị oxi hoá bởi $O_2$ thành $Fe_2O_3$ không tan.




**Hình 9.19**

Người ta có thể xây dựng giản đồ Pourbaix đối với Mn để xét độ bền các hợp chất của nó trong nước. Hình 9.19 là một phần của giản đồ Pourbaix đối với Mn.

Giản đồ cho thấy : Đối với $MnO_2$ thuận lợi về mặt nhiệt động chỉ khi E > 0,6 V. Ở điều kiện khử trung bình, tiểu phân bền là $Mn^{2+}_{(aq)}$. Còn $MnO_2$ là bền trong nước tiếp giáp với không khí, nơi mà E gần với giá trị của cặp $O_2/H_2O$.

## 9.4.4.* SỰ ĂN MÒN SẮT

Gỉ sắt không phải là sản phẩm trực tiếp của phản ứng giữa sắt và oxi mà đó là kết quả của một quá trình điện hoá phức tạp. Từ các hiện tượng ăn mòn sắt, người ta đã rút ra các thực tế sau :

1. Sắt không bị gỉ trong không khí khô mà chỉ bị gỉ trong không khí ẩm.

2. Sắt không bị gỉ trong nước không hoà tan không khí mà chỉ bị gỉ trong nước có oxi hoà tan.

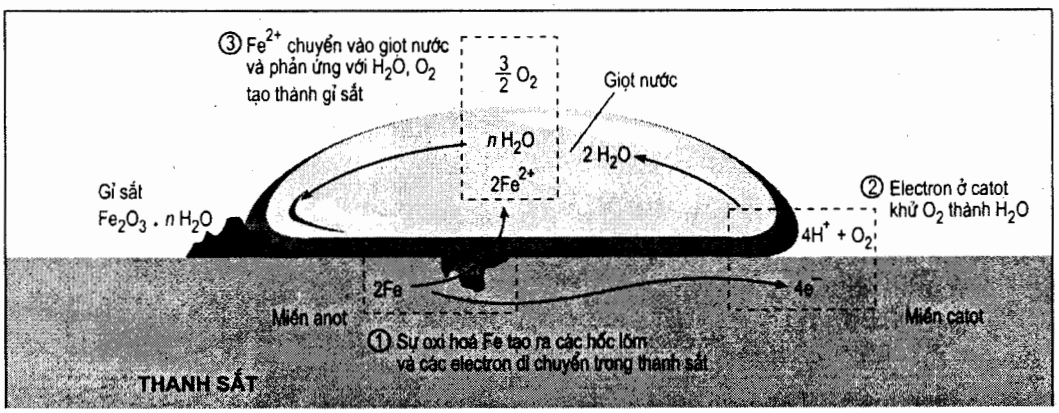
3. Chỗ bị mất sắt và chỗ bị gỉ bao phủ thường xuất hiện ở những nơi khác nhau trên cùng một đồ vật.

4. Sắt bị gỉ nhanh hơn ở chỗ pH thấp (nồng độ $H^+$ lớn).

5. Sắt bị gỉ nhanh hơn khi tiếp xúc với dung dịch chất điện li.

6. Sắt bị gỉ nhanh hơn khi tiếp xúc với kim loại kém hoạt động hơn như Cu, nhưng bị gỉ chậm hơn khi tiếp xúc với kim loại hoạt động hơn như Zn, Mg.

Chúng ta hãy dựa vào những hiểu biết về pin Ganvani để giải thích quá trình ăn mòn đó (hình 9.20) :




**Hình 9.20.** Sơ đồ cơ chế sự ăn mòn sắt trong không khí ẩm

▪ Những chỗ bị uốn căng, những mũi nhọn, những chỗ lồi lõm, chỗ có các lỗ, khe hở, khi tiếp xúc với nước (thực tế 1) chính là *chỗ bị mất sắt* dễ dàng nhất. Thí dụ, ở vị trí 1 trên hình 9.20 là chỗ sắt bị lồi lên và bị ăn mòn trước tiên. Chỗ đó được gọi là *miền anot*, bởi vì ở đó xảy ra nửa phản ứng oxi hoá sau :

$$Fe_{(r)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e \qquad \text{(miền anot, sự oxi hoá)}$$

Một khi những nguyên tử sắt bị mất electron, thảm hoạ cho đồ vật cũng đến : những lỗ rỗ hình thành ở đó vì $Fe^{2+}$ chuyển vào dung dịch và chịu các biến đổi sâu sa hơn.

▪ Electron giải phóng ra chuyển ra mạch ngoài, đến miền giàu oxi (thực tế 2) ở cạnh giọt nước chẳng hạn (vị trí 2 trên hình 9.20). Chỗ đó gọi là miền catot, bởi vì ở đó electron do sắt giải phóng ra khử $O_2$ thành nước :

$$O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} + 4e \longrightarrow 2H_2O_{(l)}$$ (miền catot, sự khử)

Chú ý rằng, phản ứng oxi hoá - khử đã xảy ra, sắt bị mất đi nhưng không có gỉ sắt hình thành :

$$2Fe_{(r)} + O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} \longrightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \quad (1)$$

Gỉ sắt được hình thành nhờ phản ứng oxi hoá - khử khác, khi các chất phản ứng tiếp xúc trực tiếp với nhau : Các ion $Fe^{2+}$ hình thành ở miền anot phân tán vào nước quanh nó, và phản ứng với oxi ở một khoảng cách nào đó (vị trí 3 trên hình 9.20) so với nơi chúng xuất phát (thực tế 3). Phản ứng tổng cộng của quá trình đó là :

$$2Fe^{2+}_{(aq)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} + (2+n)H_2O_{(l)} \longrightarrow Fe_2O_3.nH_2O_{(r)} + 4H^+_{(aq)} \quad (2)$$

Giản đồ Pourbaix (hình 9.17) cho thấy $Fe_2O_3$ bền trong vùng nước với pH = 4 ÷ 9 tức là vùng nước tự nhiên.

Trong **công thức gỉ sắt $Fe_2O_3.nH_2O$**, hệ số n biểu diễn số phân tử nước hiđrat hoá, n không xác định, nó thay đổi tuỳ theo điều kiện môi trường.

Cộng hai phản ứng (1) và (2) ta được phương trình sự gỉ của sắt :

$$2Fe_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} + nH_2O_{(l)} + \cancel{4H^+} \rightarrow Fe_2O_3.nH_2O_{(r)} + \cancel{4H^+}$$

Ở phương trình trên ta đã giản ước $4H^+$ ở 2 vế, nhưng thực ra thì $H^+$ đóng vai trò như một xúc tác. Nó tham gia vào một giai đoạn và tái tạo lại ở giai khác của quá trình. Chính vì thế, gỉ sắt xảy ra nhanh hơn ở pH thấp (thực tế 4).

Khi sắt tiếp xúc với dung dịch chất điện li, sự gỉ sắt xảy ra nhanh hơn vì nó làm tăng độ dẫn của môi trường nước cạnh miền catot và miền anot (thực tế 5). Hiện tượng này thấy rất rõ ở những tàu, thuyền chạy trên đại dương hoặc các dụng cụ bằng thép tiếp xúc với muối.

Như vậy, cơ chế hoạt động của quá trình ăn mòn sắt tương tự cơ chế hoạt động của pin Ganvani :

– Miền anot và miền catot phân cách nhau.

– Hai miền đó liên hệ với nhau qua mạch ngoài, mạch chuyển động của electron.

– Ở miền anot, sắt đóng vai trò điện cực hoạt động, còn ở miền catot thì nó không hoạt động. Nó đóng vai trò điện cực trơ.

– Hơi ẩm bám quanh sắt, hoạt động như cầu muối và có nhiệm vụ vận chuyển các ion.

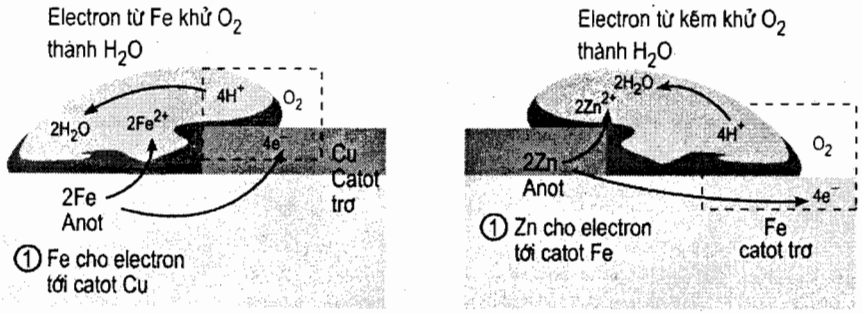
### 9.4.5. CHỐNG ĂN MÒN SẮT

Có một số phương pháp chống ăn mòn sắt.

*a) Phương pháp điện hoá*

Từ thực tế 6 về ăn mòn sắt (mục 9.4.4) ta thấy rõ ảnh hưởng của các kim loại tiếp xúc với sắt. Chính điều đó dẫn tới một cách chống ăn mòn hữu hiệu nhất. Thực chất của ý tưởng đó là :

Trong quá trình bị gỉ, sắt có thể hoạt động như anot và catot, nhưng nó chỉ bị mất đi khi nó là anot. Do đó, những trường hợp nào làm cho sắt trở thành anot đều làm tăng nhanh sự ăn mòn sắt. Thí dụ, nếu sắt tiếp xúc với kim loại kém hoạt động hơn (chất khử yếu hơn), như đồng, chức năng anot của nó được tăng cường (hình 9.21 a). Khi đó, nó bị ăn mòn rất nhanh.

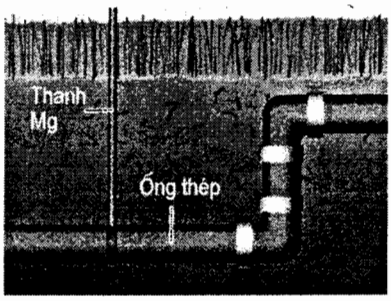



**Hình 9.21**. a) Fe tiếp xúc với Cu thì Fe mất electron nhanh hơn nên bị ăn mòn nhanh

b) Fe tiếp xúc với Zn thì Fe trở thành catot nên không bị ăn mòn.

Trái lại, những trường hợp nào làm cho sắt trở thành catot đều ngăn chặn được sự ăn mòn. Việc áp dụng nguyên tắc này được gọi là *bảo vệ catot*. Thí dụ, sắt tiếp xúc với kim loại hoạt động hơn (chất khử mạnh hơn), như Zn, sắt trở thành catot và không bị ăn mòn, còn kẽm trở thành anot, bị mất electron (hình 9.21b). Che phủ thép bằng cách tráng kẽm chính là dựa trên nguyên tắc điện hoá đó. Khi lớp tráng bằng kẽm đó còn bền, chưa bị thủng thì kẽm tiếp xúc trực tiếp với $H_2O$ và $O_2$ không khí nên bị ăn mòn thay cho sắt. Còn khi lớp tráng đó bị thủng thì sắt vẫn được bảo vệ, không bị ăn mòn cho tới khi lớp kẽm che phủ bị phá huỷ hết.

Biện pháp *hi sinh anot* như trên thường được dùng để bảo vệ sắt, thép dùng làm đường ống, tàu thuỷ, xe tăng, cầu, cột điện, cột đèn ... ở những nơi ẩm ướt hoặc tiếp xúc với nước biển (hình 9.22). Thiết bị bảo vệ thường là những tấm hợp kim của Mg và Al, hay tấm kẽm (thường dùng là kẽm kém chất lượng). Những kim loại này đều hoạt động hơn sắt nên đóng vai trò anot, còn sắt (đường ống, tàu thuỷ ...) trở thành catot. Khi ăn mòn điện hoá học, anot Mg, Al (hoặc Zn) bị oxi hoá và bị ăn mòn. Ở catot Mg, khí $H_2$ thoát ra, các thiết bị, công trình bằng sắt thép được bảo vệ :




**Hình 9.22.** Hi sinh anot Mg để bảo vệ đường ống bằng thép.

$$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e$$

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$Mg + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

Các kim loại Mg, Al hoặc Zn còn có ưu điểm là tạo ra oxit, hiđroxit bám chắc trên bề mặt làm chậm quá trình ăn mòn chính chúng.

*b) Cô lập sắt, thép khỏi các yếu tố ăn mòn*

Đơn giản nhất là người ta phủ lên bề mặt sắt một lớp dầu mỡ, sơn, vecni, chất dẻo, men hoặc một lớp mạ (crom,niken, đồng, cađimi, thiếc, kẽm, vàng ... ) để ngăn không cho sắt tiếp xúc với $O_2$, hơi $H_2O$ ...Thí dụ, các vật dụng gia đình, công cụ máy móc bằng thép

thường được sơn hoặc bôi dầu mỡ. Sắt làm vỏ đồ hộp được mạ thiếc. Các dụng cụ cần bảo vệ tốt hơn được mạ crom, mạ niken. Nếu dùng lớp mạ kẽm (bảo vệ điện hoá) thì sắt được bảo vệ (hình 9.21b) giống như tráng kẽm. Còn nếu dùng lớp mạ đồng, thiếc hoặc niken thì chỉ bảo vệ cho sắt thép không bị ăn mòn khi lớp mạ chưa bị thủng. Khi lớp mạ đã bị thủng thì sắt lại bị phá huỷ trước (hình 9.21a).

Nhiều vật dụng bằng sắt còn được tạo một lớp $Fe_3O_4$ hoặc FeO trên bề mặt để bảo vệ. Để thực hiện được việc đó, người ta nhúng vật dụng vào một dung dịch kiềm đặc, nóng, có thêm các chất oxi hoá như $NaNO_2$, $MnO_2$, $NaNO_3$. Nếu ở nhiệt độ < 575 $^oC$ sẽ tạo ra lớp bảo vệ $Fe_3O_4$, còn nếu ở nhiệt độ > 575 $^oC$, sẽ tạo ra lớp bảo vệ FeO.

*c) Thay đổi môi trường ăn mòn*

Việc thay đổi môi trường để bảo vệ sắt chỉ được thực hiện trong điều kiện thể tích hạn chế của chất lỏng. Thí dụ, những hệ thống thiết bị tiếp xúc với dung dịch như hệ thống làm lạnh, ngưng tụ, nồi hơi, thùng chứa axit. Có hai phương pháp để thay đổi môi trường :

Loại oxi hoà tan trong môi trường và làm cho môi trường bớt axit đi. Để loại oxi, người ta thường dùng các chất khử như $Na_2SO_3$, $Na_2S_2O_3$, $N_2H_4$ ... Hoặc dùng phương pháp gia nhiệt để làm giảm độ tan của oxi.

Đưa thêm các chất ức chế làm giảm tốc độ ăn mòn. Tuỳ thuộc vào điều kiện môi trường, người ta sử dụng chất ức chế khác nhau. Thí dụ, để bảo vệ gang, thép trong nước và các dung dịch muối, người ta dùng $NaNO_2$ ; để bảo vệ các thiết bị làm lạnh người ta dùng $K_2Cr_2O_7$, $K_2CrO_4$. Các muối vô cơ này sẽ oxi hoá kim loại tạo ra trên bề mặt kim loại một lớp màng oxit bền, chắc bảo vệ kim loại. Ngoài chất ức chế là các hợp chất vô cơ, còn có chất ức chế là các hợp chất hữu cơ thường là các amin như urotropin $(CH_2)_6N_4$, octadecylamin $C_{18}H_{37}NH_2$ ; dioctadecylamin $(C_{18}H_{37})_2NH$ ; dicyclohexylaminnitrit $[(C_6H_{11})_2NH_2]NO_2$ ; các hợp chất dị vòng chứa nitơ, ure, thioure ...

## BÀI TẬP

**9-1.** Hãy tiên đoán sản phẩm hình thành ở mỗi điện cực khi điện phân $CaCl_2$ nóng chảy. Viết các nửa phản ứng và phản ứng tổng cộng trong quá trình điện phân đó.

**9-2.** Viết các nửa phản ứng và phản ứng tổng cộng trong quá trình :

1) Điện phân dung dịch $CuSO_4$ với anot là Pt nhẵn.

2) Điện phân dung dịch $CuSO_4$ với anot là đồng.

**9-3.** Nêu nội dung của các định luật Faraday và ứng dụng của chúng.

**9-4.** Hãy nêu các phương pháp chống ăn mòn sắt. Cơ sở khoa học của mỗi phương pháp.

**9-5.** Tính khối lượng đồng thu được khi điện phân dung dịch $CuSO_4$ trong 12 giờ với dòng điện I = 2,234 A (khối lượng mol của đồng là 64 g).

*Đáp số* : 32 g Cu.

**9-6.** Phải tiến hành điện phân dung dịch $AgNO_3$ trong thời gian bao lâu với dòng điện I = 2,234 A để thu được 108 g bạc (khối lượng mol của bạc là 108 g).

*Đáp số* : 12 giờ.

**9-7.** Khi điện phân dung dịch $CaCl_2$, trên catot thoát ra 5,6 g hiđro. Hỏi chất khí nào được thoát ra ở anot và khối lượng của nó là bao nhiêu ?

*Đáp số* : Ở anot thoát ra 198,8 g khí clo.

**9.8.** Điện phân dung dịch $Cr_2(SO_4)_3$ trong vòng 12,5 phút thì thu được 0,86 g crom. Hỏi người ta đã cho qua bình điện phân một dòng điện có cường độ là bao nhiêu ampe ?

*Đáp số 7A.*

**9.9.** Người ta chế tạo một pin nồng độ bằng cách ghép một điện cực gồm có thanh bạc nhúng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,00005 M với một điện cực gồm có thanh bạc nhúng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,005 M. Hãy tính sức điện động của pin.

*Đáp số:* $E_{pin} = 0,12\ V$.

**9.10.** Từ các nửa phản ứng với các thế khử chuẩn tương ứng của chúng cho trong bảng 8.1, hãy thiết lập sơ đồ pin Ganvani sao cho:

1) $E^o_{pin} = 0,78$ V

2) $E^o_{pin} = 5,24$ V

# TÀI LIỆU THAM KHẢO


1. V.Kiriev. Cours de chimie physiquy. Химия
2. M.Karapetiantz. Thermodynamique chimiqui. Mir 1975
3. J.Talbot. C.Duboc. Chabanon, Jlemerle, Yleroux Chimie 1,2 Armand Colin. 1987
4. 2. J. Mesplede, J.L. Queyrel. Precis de chimie (Thermodymamique, Cinetique chimique). Breal.1986.
5. R.Dier. exercices de chimie ge'ne'rale. Technique & Documentation – Lawoisier. 1979.
6. Bruce M.Mahan, Rollie J.Myers. University chemistry. The Benjamin Cuminnys Publishing Company, Inc.1987
7. Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable. Chemistry : an inteqrated approach. Longman. 1997.
8. Martin S. Silberberg. Chemistry. McGraw - Hill Higher Education. New York, London, Toronto ..., 2000.
9. Therald Moerller ... Chemistry. Academic press. New york, 1980.
10. Cotton F.,Wilkison. G.Advanced Inorganic chemistry. John Wiley and Sons. New York, 1988.
11. Jolly W.L. Modern Inorganic chemistry. Mcgraw - Hill. Inc. New York, 1991.
12. Shriver D.F., Atkinsp. W., Langfor C. H. Inorganic chemistry. Oxford university Press, 1989.
13. Спщын В.И., Мартыненко. Л.и.Неорганическая имия. Изд. МГУ, Ч.1 1991, Ч.2 1994.
14. Ахметов Н.С. Неорганическая имия . Выщая школа. Москва, 2001
15. Карапетьянц М.Х. , Дракин С.И. Неорганическая имия. Имия Москва, 2001.
16. Реумов О.А. , Куру А.Л... Органическая Химия Ч.1 и Ч.2, изд.МГУ.
17. Н.М.Энануэль, ДГ.кноруле.Курс химической кинетики Выщая школа,1962.
18. Linus Pauling. General chemistry (Bản dịch tiếng Nga). Mir. 1974.
19. J.A. Cambell. Chemical systems (bản dịch tiếng nga) Mir.1978.
20. В.Н.Захарченко.Сборник задаг и упражнений по физической и коллоидной химии Просвещние,1978.
21. Nguyễn Đình Huề. Hoá lí. tập 1, tập 2, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 2000.
22. Farrington Daniels, Robert A Alberty. Hoá lí. Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp. 1979.
23. Nguyễn Hữu Hồ. Đặng Quang Khang. Vật lí đại cương (tập I). Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp. 1982.
24. Nguyễn Văn Duệ - Trần Hiệp Hải. Bài tập Hoá lí- Nhà xuất bản Giáo dục, 2002.
25. Nguyễn Đình Huề, Trần Kim Thanh. Động hoá học và xúc tác. Nhà xuất bản Giáo dục. 2003.
26. Đàm Trung Đồn. Bài giảng về Nhiệt học. Trường Đại học Đại cương - Đại học quốc gia Hà Nội. 1997.
27. Nguyễn Duy Ái, Lí thuyết phản ứng trong Hoá Vô cơ. Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 1988.
28. Hoàng Nhâm. Hoá học vô cơ, Tập 1. NXB Giáo dục, Hà nội, 1999.

*Chịu trách nhiệm xuất bản :*
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

*Biên tập nội dung :*
PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

*Trình bày bìa và vẽ hình :*
PHAN HƯƠNG - MẠNH DỨA

*Sửa bản in :*
BAN HOÁ HỌC (NXB GIÁO DỤC)

*Chế bản tại :*
PHÒNG CHẾ BẢN VÀ BAN HOÁ HỌC (NXB GIÁO DỤC)

---

**CƠ SỞ LÍ THUYẾT CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC**
**Mã số: 7K589T6 – DAI**

In 1.000 bản khổ 19 x 27 cm, tại Công ty cổ phần in Thái Nguyên.
Giấy phép xuất bản số: 04 – 2006/CXB/159-1860/GD.
In xong và nộp lưu chiểu quý I năm 2006.

CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC – DẠY NGHỀ
HEVOBCO
Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội

# TÌM ĐỌC

## SÁCH ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG - BỘ MÔN HOÁ HỌC CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

| | | |
|---|---|---|
| 1. | Hoá học Vô cơ - *Tập 1, 2, 3* | **Hoàng Nhâm** |
| 2. | Hoá học Đại cương - *Tập 1, 2, 3* | **René Didier** *(Vũ Đăng Độ, ... dịch từ bản Tiếng Pháp)* |
| 3. | Cơ sở lí thuyết Hoá học *(Phần I : Cấu tạo chất)* | **Nguyễn Đình Chi** |
| 4. | Cơ sở lí thuyết Hoá học *(Phần II : Nhiệt động hoá học, ...)* | **Nguyễn Hạnh** |
| 5. | Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học | **Vũ Đăng Độ** |
| 6. | Hoá học các hợp chất dị vòng | **Nguyễn Minh Thảo** |
| 7. | Hoá lí - *Tập 1, 2, 3* | **Trần Văn Nhân** *(Chủ biên)* |
| 8. | Hoá lí - *Tập 4* | **Nguyễn Văn Tuế** |
| 9. | Hoá học Đại cương *(khối Nông - Lâm - Ngư - Tập 1)* | **Nguyễn Văn Tấu** *(Chủ biên)* |
| 10. | Ăn mòn và bảo vệ kim loại | **Nguyễn Văn Tuế** |
| 11. | Phản ứng điện hoá và ứng dụng | **Trần Hiệp Hải** |
| 12. | Hoá học Phân tích *Phần II : Phản ứng của ion trong dung dịch nước* *Phần III : Các phương pháp định lượng Hoá học* | **Nguyễn Tinh Dung** |
| 13. | Giáo trình Hoá lí - *Tập 1, 2* | **Nguyễn Đình Huề** |
| 14. | Hoá học - Năm thứ nhất, năm thứ hai *(Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao)* | **André Durupthy, ...** *(Đào Quý Chiệu, Từ Ngọc Ánh dịch từ bản tiếng Pháp)* |
| 15. | Hoá học Hữu cơ - *Tập 1* | **Nguyễn Hữu Đĩnh** |
| 16. | Bài tập Hoá học Hữu cơ | **Nguyễn Văn Tòng** |
| 17. | Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử - *Tập 1, 2* | **Nguyễn Đình Huề, Nguyễn Đức Chuy** |
| 18. | Động hoá học và xúc tác | **Nguyễn Đình Huề, Trần Kim Thanh, Nguyễn Thị Thu** |
| 19. | Bài tập Hoá lí | **Trần Hiệp Hải** |
| 20. | Hoá học Đại cương *(CĐSP) - Tập 1, 2* | **Trần Thành Huế** |
| 21. | Thực hành Hoá học Đại cương *(CĐSP)* | **Hà Thị Ngọc Loan** |
| 22. | Hoá học Vô cơ *(CĐSP) - Tập 1, 2* | **Nguyễn Thế Ngôn, Trần Thị Đà** |
| 23. | Hoá học Phân tích *(CĐSP)* | **Nguyễn Tinh Dung** |
| 24. | Cơ sở hoá học Hữu cơ *(CĐSP) - Tập 1, 2, 3* | **Trần Quốc Sơn, Nguyễn Văn Tòng Đặng Văn Liếu** |
| 25. | Phương pháp dạy Hoá học *(CĐSP) - Tập 1, 2, 3* | **Nguyễn Cương, Nguyễn Mạnh Dung, Nguyễn Thị Sửu** |
| 26. | Hoá học công nghệ và môi trường *(CĐSP)* | **Phùng Tiến Đạt** *(Chủ biên)* |

*Bạn đọc có thể mua tại các Công ti Sách và Thiết bị trường học ở địa phương, hoặc các Cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo dục :*

**81 Trần Hưng Đạo hoặc 187 Giảng Võ - Hà Nội**
**15 Nguyễn Chí Thanh - TP. Đà Nẵng**
**104 Mai Thị Lựu - Quận 1 - TP. Hồ Chí Minh**

8 934980 685952

***Giá:* 56.900đ**